

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

HERON FAGGION

**EFEITO DA ADIÇÃO DE ELETRÓLITOS NO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR
DE SISTEMAS PRESENTES NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA ROTA ETÍLICA**

CURITIBA

2013

HERON FAGGION

**EFEITO DA ADIÇÃO DE ELETRÓLITOS NO EQUÍLBRIO LÍQUIDO-VAPOR
DE SISTEMAS PRESENTES NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA ROTA ETÍLICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Dr. Marcos Rogério Mafra

Co-orientador: Dr. Marcos Lúcio Corazza

CURITIBA

2013

Faggion, Heron

Efeito da adição de eletrólitos no equilíbrio líquido-vapor de sistemas presentes na produção de biodiesel via rota etílica / Heron Faggion. – Curitiba, 2013.

70 f. : il.; graf., tab.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Marcos Rogério Mafra

Coorientador: Marcos Lúcio Corazza

1. Biodiesel - Equilíbrio líquido-vapor. I. Mafra, Marcos Rogério.
II. Corazza, Marcos Lúcio. III. Título.


CDD 662.669

HERON FAGGION

**EFEITO DA ADIÇÃO DE ELETRÓLITOS NO EQUILÍBRIO
LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS PRESENTES NA PRODUÇÃO
DE BIODIESEL VIA ROTA ETÍLICA**


Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

Orientador:


Prof. Dr. MARCOS ROGÉRIO MAFRA
Setor de Tecnologia, UFPR


Prof. Dr. FERNANDO AUGUSTO PEDERSEN VOLL
Setor de Tecnologia, UFPR


Prof. Dr. MARCELO KAMINSKI LENZI
Setor de Tecnologia, UFPR


Prof. Dr. MARCOS LÚCIO CORAZZA
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 13 de março de 2013.

AGRADECIMENTOS

Aos meu orientadores: Professor Dr. Marcos R. Mafra pelo incentivo, paciência, dedicação e todos os ensinamentos durante o desenvolvimento deste trabalho; ao Professor Dr. Marcos L. Corazza pela participação e trocas de ideias sobre o trabalho, essenciais para a realização do mesmo.

À aluna de iniciação científica Patrícia S. Escarassatti pelo comprometimento e amizade demonstrados durante todo o trabalho.

Aos colegas do laboratório Anderson, Thiago, João, Danielle, Aline, Érika, Paola, Priscilla, Giovanna, Caroline, Cíntia, Lizandra, Regina, Sheila e ao 'agregado' Luiz Kanda pela amizade e troca de experiências durante esse período. Sou grato também à Paola pelo trabalho em equipe e à Priscilla pelos ensinamentos e exemplo.

Aos membros da banca examinadora, Professor Dr. Marcelo K. Lenzi e Professor Fernando P. Voll, por avaliarem e contribuírem com o trabalho.

À minha família por sempre me acolher e me dar forças.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da UFPR pela oportunidade.

À Capes pela concessão da bolsa, ao CNPq e à Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

RESUMO

A crescente busca por fontes de energia renováveis tem reservado ao biodiesel um papel de destaque, principalmente no Brasil devido à diversidade e extensão da matriz de oleaginosas. No caso do Brasil, a produção de biodiesel pela chamada rota etílica apresenta grandes vantagens, uma vez que o país há muitos anos é referência na produção de etanol por fermentação alcoólica. Por este motivo, tem-se buscado soluções para os problemas técnicos envolvidos nesta rota. Este trabalho se soma neste esforço, por meio do estudo experimental do equilíbrio líquido-vapor de sistemas envolvendo os principais constituintes da rota etílica de produção de biodiesel e o efeito da presença de eletrólitos (sais) no mesmo. Este trabalho contribui com este setor por apresentar dados para somar-se àqueles disponíveis em literatura, e que possam ser utilizados para calcular parâmetros de interação que permitam descrever o equilíbrio líquido-vapor destes sistemas, além de avaliar o efeito do eletrólito na partição dos componentes entre a fase líquida e vapor. Desta forma, será possível projetar e operar unidades de separação, como a destilação, com a maior eficiência técnica e econômica possível. A metodologia experimental consistiu na obtenção de dados de equilíbrio-vapor (pressão, temperatura e composição das fases) em um ebuliômetro de Othmer modificado, à pressão ambiente local (91,2 kPa). Os sistemas estudados neste trabalho foram etanol + glicerol + NaCl, água + glicerol + NaCl e água + glicerol + KCl. Também foi realizado o estudo do sistema água + NaCl, variando a pressão (de ~14 a ~92 kPa). Os sistemas de dois solventes e um eletrólito foram tratados como pseudo-binários, e a adição de eletrólito foi feita em um solvente (etanol ou água), mantendo a relação eletrólito:solvente constante durante o estudo. As composições foram determinadas por meio de um densímetro digital e diversas curvas de calibração relacionando as duas propriedades. Os dados obtidos no ebuliômetro para o sistema etanol e glicerol foram comparados com dados de literatura, validando assim a metodologia empregada. A adição de eletrólito não teve efeito notável no estudo de ELV do sistema etanol + glicerol, devido à baixa solubilidade de eletrólito em etanol. O estudo do sistema água + NaCl demonstrou que o aumento da concentração de eletrólito no sistema tem efeito no aumento do ponto de ebulição da mistura, e que o efeito ocorre em todas as pressões utilizadas. Nos sistemas água + glicerol + eletrólito também foi observada a influência da adição de eletrólito, e a comparação entre curvas dos dois tipos de eletrólitos demonstraram que, na mesma concentração (em massa), o NaCl tem efeito maior do que o KCl no aumento do ponto de ebulição da mistura.

Palavras-chave: Equilíbrio líquido-vapor, biodiesel, sistemas eletrolíticos.

ABSTRACT

The interest in the development of alternative fuels, mainly biodiesel, is increasing. In Brazil due to the diversity and extent of oilseeds. In Brazil, the production of biodiesel with ethanol has major advantages, since the country is an important producer of ethanol fuel. For this reason, it is important to analyze technical problems involved in this route. The aim of this work was to study the vapor-liquid equilibrium of systems involving major constituents of ethylic route in biodiesel production and the effect of the presence of electrolytes (salts) in those systems. This work contributes to this sector with experimental data which can be used to calculate interaction parameters that allow to describe the vapor-liquid equilibrium of these systems, and to evaluate the effect of electrolyte on the partition of the components between the liquid and vapor phases. This will make it possible to design and operate separation units, such as distillation ones, with the highest possible technical and economic efficiency. The experimental methodology consisted in obtaining-vapor equilibrium data (pressure, temperature and composition of the phases) into a modified Othmer-type ebulliometer at local ambient pressure (91.2 kPa). The systems studied in this work were ethanol + glycerol + NaCl, water + glycerol + NaCl and water + glycerol + KCl. The system water + NaCl was also studied, varying the pressure from ~14 to ~92 kPa. The systems containing two solvents and an electrolyte were treated as pseudo-binaries, and electrolyte addition was made in a solvent (ethanol or water), keeping the electrolyte:solvent ratio constant throughout the study. The compositions were determined using a density meter and various digital calibration curves relating the two properties. The data obtained in ebulliometer for the system ethanol and glycerol was compared with literature data, thus validating the methodology. Addition of electrolyte had no noticeable effect on the study of ELV system glycerol + ethanol due to low solubility of electrolyte in ethanol. The study of the system water + NaCl demonstrated that increasing the concentration of electrolyte increases the boiling point of the mixture, and this effect is maintained at all the employed pressures. In systems water + glycerol + electrolyte the influence of addition of electrolyte was also observed, and comparison between curves of the two types of electrolytes showed that at the same concentration (mass basis) NaCl has an effect greater than KCl in increasing the boiling point of the mixture.

Keywords: Vapor-liquid equilibrium, biodiesel, electrolytic systems.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL .	18
FIGURA 2.2 - REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE UM TRIACILGLICERÍDEO	19
FIGURA 3.1 – DESCRIÇÃO DO EBULIÔMETRO DE OTHMER MODIFICADO	33
FIGURA 4.1 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO SISTEMA ÁGUA + NaCl POR CONDUTIVIMETRIA.	41
FIGURA 4.2 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO SISTEMA ÁGUA + NaCl POR DENSIMETRIA (30°C).	42
FIGURA 4.3 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO SISTEMA ÁGUA + KCl POR DENSIMETRIA (30°C).	43
FIGURA 4.4 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO SISTEMA ETANOL + GLICEROL POR DENSIMETRIA (30°C).	45
FIGURA 4.5 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO SISTEMA ETANOL + GLICEROL+ NaCl POR DENSIMETRIA (30°C), E COMPARAÇÃO COM A CURVA OBTIDA PARA O MESMO SISTEMA NA AUSÊNCIA DE ELETRÓLITO.	46
FIGURA 4.6 – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DO SISTEMA ÁGUA + GLICEROL + NaCl POR DENSIMETRIA (30°C), PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ELETRÓLITO EM ÁGUA (DENOTADAS POR x_{NaCl}^*)	49
FIGURA 4.7 – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DO SISTEMA ÁGUA + GLICEROL + KCl POR DENSIMETRIA (30°C), PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ELETRÓLITO EM ÁGUA (DENOTADAS POR x_{KCl}^*)	50
FIGURA 4.8 – CURVAS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA ETANOL + GLICEROL OBTIDOS À PRESSÃO DE 91,2 kPa (■ : ESTE TRABALHO, □: COELHO (2011))	52
FIGURA 4.9 – EFEITO DA PRESENÇA DE NaCl NA PRESSÃO DE SATURAÇÃO DA ÁGUA AVALIADA ENTRE AS PRESSÕES DE 14,0 E 92,0 kPa.	55
FIGURA 4.10 – CURVAS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA OS SISTEMAS DE ETANOL + GLICEROL, COM E SEM A ADIÇÃO DE ELETRÓLITO, OBTIDAS À PRESSÃO DE 91,2 kPa	57
FIGURA 4.11 – CURVAS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA PSEUDO-BINÁRIO [ÁGUA + NaCl] (1) + GLICEROL (2), A 91,2 kPa, PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ELETRÓLITO EM ÁGUA (DENOTADAS POR x_{NaCl}^* , E INDICADAS NA LEGENDA)	58
FIGURA 4.12 – CURVAS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA PSEUDO-BINÁRIO [ÁGUA + KCl] (1) + GLICEROL (2), A 91,2 kPa, PARA	

DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ELETRÓLITO EM ÁGUA (DENOTADAS POR x_{KCl}^* , E INDICADAS NA LEGENDA)60

FIGURA 4.13 – EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DOS SISTEMAS PSEUDO-BINÁRIOS ÁGUA + GLICEROL + ELETRÓLITO A 91,2 kPa – COMPARAÇÃO ENTRE OS DIFERENTES ELETRÓLITOS ○ : $x_{\text{NaCl}}^* = 0,15571$; ◆ : $x_{\text{KCl}}^* = 0,13737$ 62

FIGURA 4.14 – EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DOS SISTEMAS PSEUDO-BINÁRIOS ÁGUA + GLICEROL + ELETRÓLITO A 91,2 kPa - COMPARAÇÃO ENTRE OS DIFERENTES ELETRÓLITOS ▲ : $x_{\text{NaCl}}^* = 0,22234$; ▽ : $x_{\text{KCl}}^* = 0,21846$ 63

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – COMPOSIÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE SOJA.....	17
TABELA 2.2 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DAS ROTA ETÍLICA E METÍLICA (FONTE: COELHO, 2011).....	21
TABELA 3.1 - REAGENTES UTILIZADOS NESTE TRABALHO, PUREZA E PROCEDÊNCIA.....	32
TABELA 4.1 - DADOS EXPERIMENTAIS DE CONDUTIVIDADE VERSUS FRAÇÃO MÁSSICA DE NaCl EM ÁGUA.....	41
TABELA 4.2 - DADOS EXPERIMENTAIS DE DENSIDADE (30 °C) VERSUS FRAÇÃO MÁSSICA DE NaCl EM ÁGUA.....	42
TABELA 4.3 - DADOS EXPERIMENTAIS DE DENSIDADE (30 °C) VERSUS FRAÇÃO MÁSSICA DE KCl EM ÁGUA.....	43
TABELA 4.4 – PARÂMETROS DAS FUNÇÕES AJUSTADAS PARA DESCREVER AS CURVAS DE CALIBRAÇÃO DE ELETRÓLITO EM ÁGUA.....	44
TABELA 4.5 - DADOS EXPERIMENTAIS DE DENSIDADE (30°C) VERSUS COMPOSIÇÃO PARA OS SISTEMAS ETANOL (1) E GLICEROL (2) E ETANOL+NaCl (1) E GLICEROL (2).....	44
TABELA 4.6 – PARÂMETROS DAS FUNÇÕES AJUSTADAS PARA DESCREVER AS CURVAS DE CALIBRAÇÃO DE [ETANOL + NaCl] (1) + GLICEROL (2)	46
TABELA 4.7 - DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PARA CALIBRAÇÃO POR DENSIMETRIA (30 °C) DO SISTEMA [ÁGUA + NaCl] (1) + GLICEROL (2)	48
TABELA 4.8 - DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PARA CALIBRAÇÃO POR DENSIMETRIA (30 °C) DO SISTEMA [ÁGUA + KCl] (1) + GLICEROL (2).....	50
TABELA 4.9 – PARÂMETROS DAS FUNÇÕES AJUSTADAS PARA DESCREVER AS CURVAS DE CALIBRAÇÃO DE [ÁGUA + ELETRÓLITO] (1) + GLICEROL (2) .	51
TABELA 4.10 - DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA ETANOL (1) + GLICEROL (2) A 91,2 kPa	52
TABELA 4.11 -DADOS EXPERIMENTAIS DE PRESSÃO VERSUS TEMPERATURA PARA O SISTEMA ÁGUA + CLORETO DE SÓDIO	54
TABELA 4.12 - DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA [ETANOL + NaCl] (1) + GLICEROL (2) A 91,2 kPa	56
TABELA 4.13 TABELA 4.13 - DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA [ÁGUA + NaCl] (1) + GLICEROL (2) A 91,2 kPa	58

TABELA 4.14 - DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA [ÁGUA + KCl] (1) + GLICEROL (2) A 91,2 kPa	59
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

LISTA DE SÍMBOLOS

P – Pressão

V – Volume

T - Temperatura

γ - Coeficiente de atividade

ϕ - Coeficiente de fugacidade

G^E - Energia livre de Gibbs em excesso

i - Subscrito que identifica a espécie “i”

R - Constante dos Gases

ρ - Densidade

σ – Condutividade elétrica

x - Fração Mássica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	OBJETIVO GERAL	13
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
2	REVISÃO DE LITERATURA	15
2.1	BIODIESEL	15
2.1.1	Definição	15
2.1.2	Matérias-primas para a produção do biodiesel	17
2.1.3	Processo de Produção do Biodiesel	18
2.1.3.1	Preparação da matéria-prima e reação de transesterificação	19
2.1.3.2	Separação das fases	22
2.2	MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR	23
2.2.1	Efeito da adição de eletrólitos no equilíbrio líquido-vapor	25
2.2.2	NRTL eletrolítico	27
2.2.3	Modelo UNIQUAC estendido	28
2.3	EBULIOMETRIA	29
2.3.1	Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor	29
2.4	CONTRIBUIÇÕES DESTE TRABALHO	30
3	MATERIAL E MÉTODOS	31
3.1	SISTEMAS ESTUDADOS	31
3.2	OBTENÇÃO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR	33
3.3	METODOLOGIA ANALÍTICA	35
3.3.1	Condutivimetria	36
3.3.2	Densimetria	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1	CURVAS DE CALIBRAÇÃO REFERENTES AOS SISTEMAS UTILIZADOS NESTE TRABALHO	40
4.2	VALIDAÇÃO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	51
4.3	EFEITO DOS ELETRÓLITOS NA PRESSÃO DE VAPOR DA ÁGUA	53
4.4	EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR	55
5	CONCLUSÃO	64
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
7	ANEXOS	70

1 INTRODUÇÃO

A maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural, porém estas fontes não são renováveis. A crescente busca por fontes de energia renováveis têm reservado ao biodiesel um papel de destaque.

Os principais processos químicos utilizados para a produção de biodiesel são o craqueamento catalítico (ou pirólise), a reação de esterificação e a reação de transesterificação. O processo de transesterificação, processo mais utilizado na produção de biodiesel, ocorre em um reator multifásico onde um óleo reage com um álcool, geralmente na presença de um catalisador, como NaOH, para formar ésteres de ácido graxo e glicerol. O glicerol formado se separa da fase rica em éster e, na saída do reator, duas fases coexistem, uma rica em glicerol e outra rica em éster. O álcool, não reagido, encontra-se distribuído entre as duas fases (KNOTHE, VAN GERPEN, KRAHL, 2005).

A mistura de álcool, ésteres, glicerol, triacilglicerídeos, e outros componentes, proveniente do reator de transesterificação, segue para as etapas de separação e purificação, sendo estas etapas críticas para o desempenho do processo.

A separação de produtos derivados da produção de biodiesel requer conhecimento do equilíbrio de fases de misturas binárias e multicomponentes contendo água, alcoóis, glicerol e/ou ésteres graxos. O conhecimento deste equilíbrio de fases é necessário para a concepção e otimização do reator e da unidade de separação. Apesar de o interesse industrial ser crescente em separações relacionadas com a produção de biodiesel, existem ainda poucos dados experimentais na literatura, sendo que alguns desses dados mostram discrepância na partição do metanol entre as fases de glicerol e éster (VAN GERPEN *et al.*, 2004).

A adição de um eletrólito forte em um sistema pode alterar a partição dos componentes nas fases em equilíbrio. As interações entre os íons do eletrólito e as moléculas de um solvente podem alterar a solubilidade de um determinado componente (PRAUSNITZ *et al.*, 1999). Além disso, a presença de um soluto, tal como um sal, é responsável pela elevação do ponto de ebulição de uma mistura. Por exemplo, no projeto de evaporadores, frequentemente empregados na indústria de alimentos, é necessário conhecer a concentração de sólidos em uma mistura para determinar o ponto de ebulição da mesma. No caso de um eletrólito, é necessário

ainda levar em conta o fator de dissociação das partículas na solução. Assim, conhecer o efeito dos eletrólitos torna-se importante para a determinação das propriedades termodinâmicas destes sistemas.

O estudo do equilíbrio de fases em sistemas eletrolíticos é extremamente importante, tanto do ponto de vista científico como do industrial. O conhecimento das propriedades termodinâmicas de sistemas contendo eletrólitos é muito útil como apoio para o projeto e simulação de operações unitárias como cristalização, destilação azeotrópica e extração líquido-líquido (PINHO *et al.*, 1996).

Durante o processo de produção de biodiesel ocorre também a formação de eletrólito por meio da neutralização da base utilizada como catalisador da reação de transesterificação. Portanto, é de grande importância avaliar o efeito da adição de eletrólitos no equilíbrio de fases de sistemas presentes na produção de biodiesel.

O presente trabalho teve como objetivo estudar o comportamento dos sistemas compostos por glicerol, etanol e água, com e sem adição de eletrólitos, por meio do levantamento de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) de sistemas envolvendo estes componentes.

1.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve por objetivo obter dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) de sistemas presentes na produção de biodiesel via rota etílica, com a adição de eletrólitos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O desenvolvimento do trabalho foi composto por algumas metas que orientaram a execução do trabalho, sendo as principais:

- Montagem e operação do ebuliômetro.
- Validação do procedimento e avaliação do erro experimental.

- Adequação da metodologia analítica.
- Levantamento dos dados experimentais de sistemas envolvendo glicerol, etanol e água, com adição dos eletrólitos escolhidos.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 BIODIESEL

2.1.1 Definição

Segundo a Lei Federal número 11.097, de 13 de janeiro de 2005, “Biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para a geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil” (BRASIL, 2005). Mais especificamente, o biodiesel é um mono-álquil éster de ácidos graxos derivados de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais (MONYEM e VAN GERPEN, 2001), obtido por meio da reação de transesterificação, na qual triacilglicerídeos são convertidos em glicerina (glicerol) e ésteres (biodiesel) (NOUREDDINI *et al.*, 1998). A mistura biodiesel e diesel de petróleo recebe a denominação BX, na qual X representa a porcentagem de biodiesel na mistura (por exemplo: B20 - 20% de biodiesel) (FERRARI *et al.*, 2005).

Embora não seja a única rota de produção de biodiesel, a transesterificação (também conhecida como alcoólise) dos triacilglicerídeos é a mais empregada atualmente. Na transesterificação, os triacilglicerídeos reagem com um álcool de cadeia curta, normalmente metanol ou etanol, e é catalisada por meio de uma base (hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio). Como produto desta reação tem-se a formação de glicerol (glicerina) e ésteres (biodiesel) (MA; HANNA, 1999).

A chamada rota metílica, na qual se emprega o metanol como álcool, é a principal rota de produção do biodiesel, por apresentar vantagens, principalmente econômicas, com relação a rota etílica. A conversão da rota metílica é maior do que a da rota etílica devido, principalmente, à formação do intermediário metóxi. Entretanto, a solubilidade dos triacilglicerídeos é menor no metanol do que no etanol, o que torna a cinética limitada pela transferência de massa, principalmente na rota metílica. Quanto à origem, o metanol é quase sempre obtido a partir do petróleo, enquanto que o etanol, principalmente no Brasil, é produzido principalmente via

fermentação alcoólica. O emprego do etanol oriundo de fermentação torna o biodiesel um produto totalmente produzido a partir de fontes renováveis (ISSARIYAKUL *et al.*, 2007). Os ésteres (biodiesel) produzidos por uma rota ou outra apresentam praticamente as mesmas características, destacando-se basicamente a maior capacidade de lubrificação dos ésteres etílicos (KULKARNI; DALAI; BAKHSHI, 1999).

Por ser uma reação reversível, a transesterificação requer que o álcool seja empregado em excesso a fim de deslocar o equilíbrio da reação no sentido desejado. No caso da rota etílica, dados experimentais indicam que o etanol deve ser utilizado com no mínimo 200% de excesso. Tendo que a relação estequiométrica entre etanol e o triglicerídeo é de 3:1, deve-se portanto empregar uma relação de 9:1, evitando-se desta forma que a conversão seja afetada e também a formação de sub-produtos indesejados na indústria de biocombustível, como mono e di-glicerídeos (MA; HANNA, 1999).

A mistura de triacilglicerídeos, álcool, ésteres (biodiesel), glicerol e outros, proveniente do reator de transesterificação, segue para as etapas de separação e purificação, sendo estas etapas críticas para o desempenho do processo. Tradicionalmente, a mistura reacional segue para um processo de lavagem, no qual a água é utilizada para remover o álcool, o glicerol e o catalisador (ou o sal formado a partir de neutralização deste último). O estudo das diversas formas de equilíbrio de fases envolvendo estes componentes é de vital importância para o projeto e operação destas unidades de separação.

Devido ao excesso de álcool empregado, é necessária a recuperação deste reagente. A separação e purificação do etanol se dá normalmente por destilação. Projetar e operar colunas de destilação exige o conhecimento de dados de equilíbrio líquido-vapor a fim de se modelar o equilíbrio de fases presente nos pratos das colunas de destilação. Neste sentido, o presente trabalho pretende contribuir com o setor de bioenergia, por meio do estudo experimental e termodinâmico do equilíbrio líquido-vapor de sistemas pseudo-binários e pseudo-ternários envolvendo os componentes da rota etílica de produção de biodiesel.

2.1.2 Matérias-primas para a produção do biodiesel

As principais matérias-primas na produção de biodiesel são óleos vegetais, gordura animal e óleos e gorduras residuais, que contêm triacilglicerídeos, ácidos graxos livres e outros contaminantes, dependendo do pré-tratamento recebido (VAN GERPEN, 2004).

Os óleos vegetais mais comuns, cuja matéria prima é abundante no Brasil, são soja, milho, amendoim, algodão, babaçu e palma. Na produção do biodiesel destaca-se o óleo de soja, por representar aproximadamente 90% de toda a produção de óleo vegetal do Brasil (FERRARI *et al.*, 2005). A Tabela 2.1 apresenta a composição dos ácidos graxos que constituem o óleo de soja. O segundo número da notação indica o número de insaturações.

TABELA 2.1 – COMPOSIÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE SOJA

NÚMERO DE CARBONOS	ÁCIDOS GRAXOS	CONCENTRAÇÃO (%)
C 12:0	Láurico	0,1 (máx.)
C 14:0	Mirístico	0,2 (máx.)
C 16:0	Palmítico	9,9 – 12,2
C 16:1	Palmitoléico	traços – 0,2
C 18:0	Estearico	3 – 5,4
C 18:1	Oléico	17,7 – 26
C 18:2	Linoléico	49,7 – 56,9
C 18:3	Linolênico	5,5 – 9,5
C 20:0	Araquídico	0,2 – 0,5
C 20:1	Gadolêico	0,1 – 0,3
C 22:0	Behênico	0,3 – 0,7
C 22:1	Erúcico	0,3 (máx.)
C 24:0	Lignocérico	0,4 (máx.)

FONTE: NETO *et al.* (2000)

2.1.3 Processo de Produção do Biodiesel

A Figura 2.1 descreve os procedimentos envolvidos na produção de biodiesel via transesterificação catalítica. A Figura 2.2 mostra a reação de esterificação em maior detalhamento:

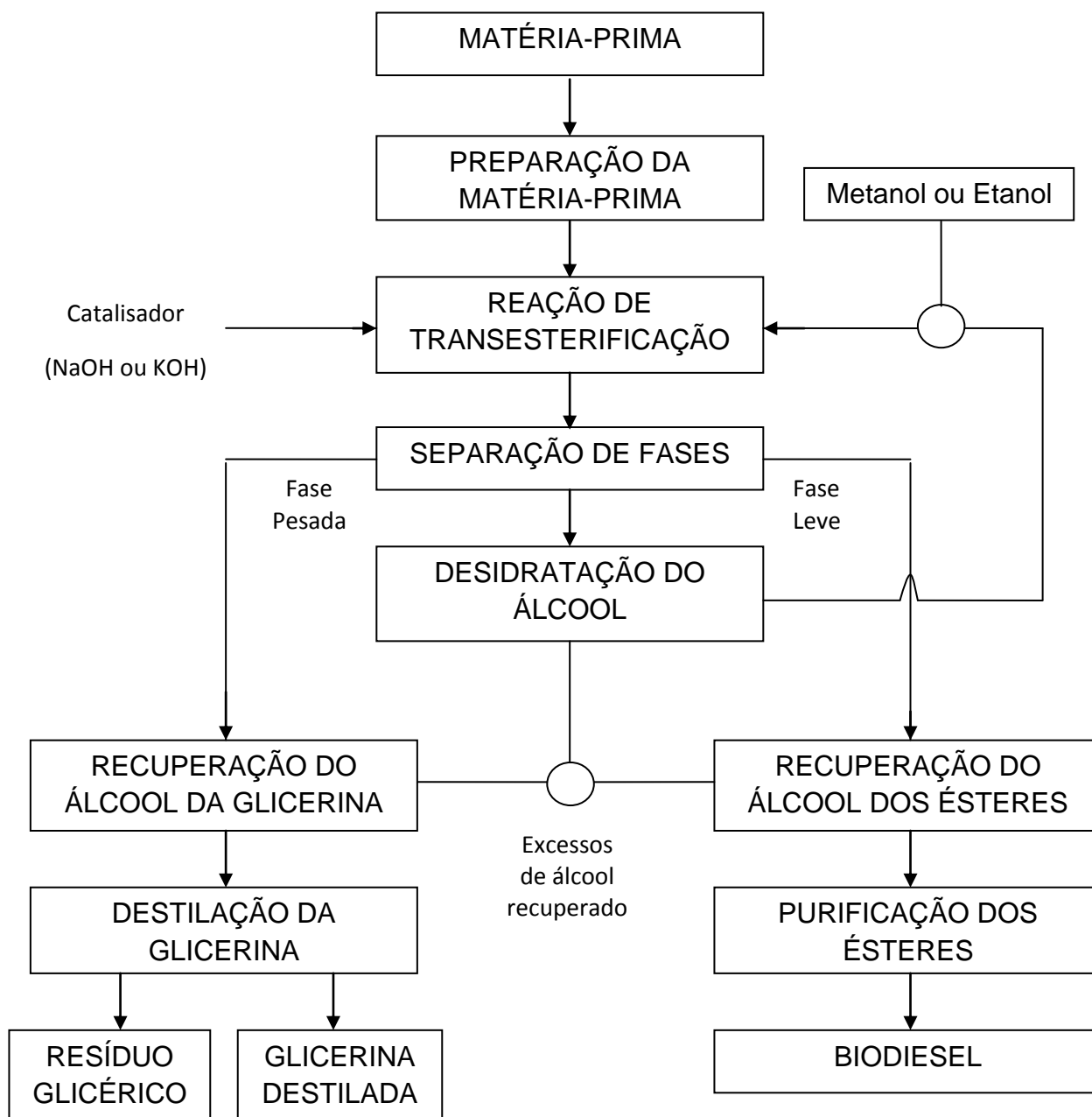


FIGURA 2.1 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BODIESEL (ADAPTADO DE GÓES, 2006)

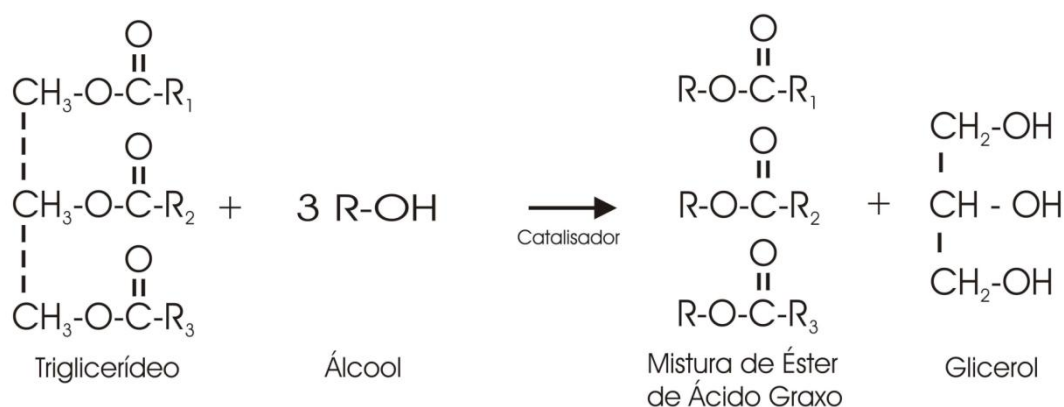


FIGURA 2.2 – REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE UM TRIACILGLICERÍDEO

2.1.3.1 Preparação da matéria-prima e reação de transesterificação

A etapa de preparação da matéria prima tem como objetivo criar as melhores condições para a efetivação da reação de transesterificação, com a máxima taxa de conversão. A matéria prima deve ter o mínimo de umidade e de acidez, o que pode ser realizado, se necessário, através de uma operação de neutralização (usando solução de hidróxido de sódio ou de potássio), seguida de secagem ou desumidificação (GÓES, 2006).

Na Figura 2.2, R_1 , R_2 e R_3 representam as cadeias longas de átomos de carbonos e hidrogênios que, juntamente com cada radical carboxila, resultam em diferentes ácidos gráxos de cadeia longa. Na transesterificação, tais radicais que compõem o triglicerídeo são os mesmos que, após a conversão, compõem os ésteres de ácido graxo.

O álcool, que é o agente transesterificante, é utilizado em excesso na reação para aumentar o rendimento de alquil ésteres e também para permitir a formação de uma fase separada de glicerol. O excesso de álcool desloca a reação no sentido de formação de produtos, aumentando a conversão (FERRARI *et al.*, 2005).

Com relação aos catalisadores, a transesterificação pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico, porém ela ocorre de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino do que na presença da mesma quantidade de catalisador ácido, observando-se maior rendimento e seletividade, além de

apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos (FERRARI *et al.*, 2005).

Os catalisadores mais eficientes para esse propósito são KOH e NaOH. O hidróxido utilizado é dissolvido em álcool, formando água e um alcóxido de sódio (ou potássio), que é o catalisador propriamente dito. Alternativamente, pode ser adicionado o alcóxido diretamente, porém este requer maiores cuidados de segurança. O catalisador básico utilizado deve ser neutralizado posteriormente à reação, resultando em um sal inorgânico e água.

Durante o processo de transesterificação além da reação principal, ocorrem reações secundárias que podem influenciar negativa ou positivamente o resultado da reação, como formação de sabões, água e sais. Com relação ao tempo de conversão, a reação é rápida.

O éster resultante da reação de transesterificação depende do álcool utilizado durante a reação. Uma reação que utiliza metanol resultará em um éster metílico, e uma que utiliza etanol, um éster etílico. Os ésteres metílicos e os ésteres etílicos têm propriedades semelhantes como combustível. As principais vantagens e desvantagens das rotas etílica e metílica encontram-se listadas na Tabela 2.2.

TABELA 2.2 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DAS ROTA ETÍLICA E METÍLICA

Uso do Metanol

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> - Consumo de metanol no processo de transesterificação é cerca de 45% menor que o do etanol anidro; - O preço do metanol é menor que o preço do etanol; - É mais reativo; - Para uma mesma taxa de conversão (e mesmas condições operacionais), o tempo de reação utilizando metanol é menor que o tempo quando se usa o etanol; - Considerando a mesma produção de biodiesel o consumo de vapor na rota metílica é cerca de 20% do consumo na rota etílica, e o consumo de eletricidade é menos da metade; - Os equipamentos de processo da planta com rota metílica é cerca de um quarto do volume dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade. 	<ul style="list-style-type: none"> - Apesar de poder ser produzido a partir da biomassa, é tradicionalmente um produto fóssil; - É bastante tóxico; - Maior risco de incêndios (mais volátil). - Chama invisível; - Transporte tem que ser controlado, porque se trata de matéria-prima para extração de drogas.

Uso do Etanol

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> - Produz biodiesel com um maior índice de cetano e maior lubrificidade, se comparado ao biodiesel metílico; - Se for feito a partir da biomassa, produz um combustível 100% renovável; - Não é tóxico como o metanol; - Menor risco de incêndios. 	<ul style="list-style-type: none"> - Os ésteres etílicos possuem maior afinidade à glicerina, dificultando a separação; - Possui azeotropia, quando misturado com água dificultando a separação. Com isto, a desidratação requer maiores gastos energéticos e investimentos em equipamentos; - Os equipamentos do processo com rota etílica é cerca de quatro vezes o volume dos equipamentos para a rota metílica, para uma mesma produtividade e qualidade; - Dependendo do preço da matéria-prima, os custos de produção do biodiesel etílico podem ser até 100% maiores que o metílico.

FONTE: COELHO (2011)

Atualmente, a maior parte do biodiesel produzido no mundo deriva do óleo de soja, utilizando metanol e catalisador alcalino. No Brasil, a utilização da rota etílica tem uma importância estratégica, pois este é produzido em larga escala. A utilização de óleos vegetais e o etanol obtido a partir de cana de açúcar na produção de biodiesel torna o processo totalmente independente do petróleo, proporcionando

benefícios ambientais e a geração de um programa de desenvolvimento sócio-econômico (SILVA, 2005).

2.1.3.2 Separação das fases

No projeto, estudo ou otimização de uma planta de produção de biodiesel, o estudo dos processos de separação e purificação é tão importante quanto o conhecimento sobre a própria reação catalítica, não somente no que se diz respeito à pureza e qualidade dos produtos e subprodutos obtidos, mas também pela questão energética. Assim, o conhecimento das condições de equilíbrio de fases das misturas reacionais resultantes, mais especificamente de sistemas envolvendo éster, glicerol, etanol e água é essencial para se explorar possíveis condições de operação, simulação e otimização do reator e dos processos de separação e purificação das subcorrentes (ANDREATTA *et al.*, 2008).

Ao fim da reação, a massa final é constituída de uma fase leve, rica em ésteres graxos, e uma fase pesada, rica em glicerol. As duas fases podem ser separadas por decantação e/ou centrifugação (COELHO, 2011). Após o fim da reação pode ser feita a adição de água à mistura para melhorar a separação de glicerol.

A fase leve é constituída, em sua maioria, de ésteres de ácidos graxos, e contém também excessos de álcool utilizado na reação, impurezas, traços de glicerina e água. A água presente nesta etapa pode ser proveniente do processo de lavagem da matéria prima, da formação do alcóxido, caso este tenha sido formado a partir de uma base adicionada ao álcool, e da neutralização da base utilizada. O processo de neutralização é realizado adicionando um ácido ao meio, e tem por objetivo neutralizar resíduos da base e para separar sabões formados durante a reação. A neutralização da base resulta em sal e água, e a neutralização dos sabões resulta em ácido graxo e um sal. Após a neutralização o álcool é removido por evaporação, e recuperado em um condensador. Os ésteres produzidos são purificados (eliminação de quaisquer impurezas, sal, resíduos de glicerina, base, sabão ou álcool) através de lavagem por centrifugação com posterior evaporação da

água por meio de um evaporador *flash* a vácuo, para que suas características se enquadrem as especificações desejadas para o biodiesel comercial (GÓES, 2006; COELHO, 2011; KNOTHE; VAN GERPEN; KRAHL, 2005).

A fase mais pesada é composta principalmente por glicerina, e contém também excessos de álcool, impurezas, traços de ésteres de ácido graxo e água, de mesma origem daquela presente na fase leve. A maior parte do catalisador e dos sabões é também carregada para a fase pesada. A neutralização destes gera, respectivamente, sal e água e sal e ácidos graxos. Os ácidos graxos são facilmente separáveis, por serem insolúveis em glicerina. Já o sal continua solubilizado na fase pesada. Para separar o álcool e parte da água presentes na fase pesada é feito um processo de evaporação para remover estes componentes, que podem ser recuperados em um condensador. A glicerina pode ainda passar por um processo de destilação caso se deseje obter um produto de maior pureza. O álcool resultante das duas fases ainda conterá água e passará por um processo de desidratação (GÓES, 2006; KNOTHE; VAN GERPEN; KRAHL, 2005).

2.2 MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

A modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases parte do critério de isofugacidade dos componentes. Entretanto, pelo fato da fugacidade não ser um propriedade mensurável é necessário estabelecer funções auxiliares capaz de relacionar a fugacidade com propriedades mensuráveis (PVT). No caso do equilíbrio líquido-vapor a baixas pressões a abordagem γ - ϕ é a recomendada. Nesta abordagem, a fugacidade dos componentes da fase líquida é relacionada com os modelos de energia livre de Gibbs em excesso (G^E) por meio do conceito de coeficiente de atividade, enquanto que na fase vapor a fugacidade é definida em termos do coeficiente de fugacidade.

O coeficiente de atividade (γ_i) é utilizado para expressar a não-idealidade em relação à solução ideal, e é relacionado com modelos de energia livre de Gibbs de excesso (G^E), enquanto que o coeficiente de fugacidade (ϕ_i) representa o

distanciamento do componente na mistura real da fase gasosa em relação ao gás ideal (PRAUSNITZ *et al*, 1999).

O coeficiente de fugacidade do componente i na mistura pode ser obtido da seguinte relação termodinâmica:

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (2.1)$$

onde \bar{V}_i é o volume molar parcial, R é a constante dos gases, T é a temperatura e P , a pressão. O volume molar parcial é definido pela equação 2.2:

$$\bar{V}_i = \left[\frac{d(nV)}{dn_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (2.2)$$

Neste caso uma equação de estado implícita em volume deve ser utilizada.

Para representar a fase líquida, é necessário utilizar termos de correção que relacionam as propriedades da solução real com as da solução ideal, chamados funções de excesso. Para a termodinâmica do equilíbrio de fases, a função de excesso parcial molar mais útil é a energia livre de Gibbs de excesso (\bar{G}^E), que está ligada diretamente ao coeficiente de atividade, segundo a expressão:

$$\bar{G}^E = RT \sum_i^N x_i \ln \gamma_i \quad (2.3)$$

Sistemas a baixa pressão não apresentam dificuldades na representação da fase vapor, podendo estes, em alguns casos, ser considerados ideais (gás ideal). A equação virial vem ao longo dos anos se tornando uma alternativa eficiente na descrição de fase vapor. Fundamentada nos conceitos da termodinâmica estatística, a equação virial tem a forma de uma série de potência em termos da densidade ou do volume, expandida a partir da hipótese do gás ideal. Com um número suficiente de coeficientes, esta equação consegue excelentes resultados na representação da fase vapor. A equação virial tem como limitação o fato de não ser aplicável a líquidos. Quando truncada no segundo coeficiente, como ocorre na maioria das vezes, esta

equação consegue representar fase vapor com densidades baixas, normalmente limitadas a pressões menores que 10 bar (SANDLER, 2006).

No que se refere a fase líquida, exceto em pressões muito elevadas, a pressão tem pouca influência, sendo inclusive desprezada nos modelos de G^E . As não-idealidades das fases líquidas são consequência da complexidade do sistema quanto à distribuição de formas, natureza química e tamanho das moléculas. Assim sendo, sistemas composto por elementos semelhantes tanto na natureza quanto na forma e tamanho pode ser considerado de baixa complexidade. Nesse caso, modelos de G^E mais simples, como Van Laar e Margules (GMEHLING *et al.*, 1979), podem representar com boa precisão as não-idealidades das fases líquidas. Já sistemas mais complexos requerem modelos como Wilson, NRTL e UNIQUAC, uma vez que estes modelos partem da hipótese de composição local, algo muito comum em soluções não ideais (WILSON, 1964).

O foco deste trabalho se restringiu à obtenção de dados experimentais de sistemas relacionados à produção de biodiesel, mas deve-se destacar que a importância da coleta destes dados para realizar a modelagem do processo. Adicionando os resultados deste trabalho à base de dados utilizada para processos de modelagem, obtém-se não apenas parâmetros de interação entre os solventes, como também parâmetros que representam a contribuição do eletrólito no sistema.

2.2.1 Efeito da adição de eletrólitos no equilíbrio líquido-vapor

A adição de eletrólitos afeta consideravelmente o equilíbrio termodinâmico de sistemas não-eletrolíticos com duas ou mais fases. A presença de eletrólitos pode provocar o abaixamento da pressão de vapor e no equilíbrio líquido-vapor pode alterar a volatilidade relativa de sistemas contendo mais de um solvente (BATISTA, 1995). Um sal dissolvido em uma mistura de solventes pode afetar o ponto de ebulição e a composição de equilíbrio da fase vapor; já no equilíbrio líquido-líquido, o eletrólito pode diminuir ou aumentar a solubilidade mútua dos componentes (PRAUSNITZ *et al.*, 1999).

Estes efeitos provocados pela adição dos sais estão relacionados com os fenômenos denominados *salting-in* e *salting-out*, que são, respectivamente, o

aumento e a diminuição da solubilidade, no solvente, de componentes não-eletrolíticos da solução. Em tais casos as atividades dos componentes voláteis presentes na solução líquida são relativamente alteradas de maneira a provocar modificação da composição da fase vapor no equilíbrio, apesar de o sal não estar presente na fase vapor.

SANTOS (1999) estudou o efeito da adição dos sais cloreto de potássio, sulfato de potássio e brometo de potássio no equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário água/etanol/1-pentanol. Os ensaios experimentais foram realizados em células de equilíbrio, mantendo a temperatura constante em 25 e 40°C e concentrações de sal iguais a 0%, 5% e 10% em peso. Observou aumento da região de miscibilidade e *salting out* do etanol no sistema.

BATISTA (1995) estudou o efeito salino no equilíbrio líquido-vapor do sistema n-hexano/2-propanol na presença do sal CaCl_2 nas frações molares de 0,005 e 0,010 a pressão constante de 101,33 kPa. Foi observado que a adição do sal alterou a volatilidade relativa, provocando um *salting out* do n-hexano, ou seja, um aumento de sua concentração na fase vapor no equilíbrio, porém o ponto de azeotropia não foi quebrado nem modificado.

ANDRADE (2010) estudou o efeito do cloreto de sódio no equilíbrio líquido-líquido do sistema glicerol/estearato de etila/etanol, a 50 °C. A presença de eletrólito aumentou a concentração de etanol na fase rica em glicerol.

TAN *et al.* (2004) realizaram estudos experimentais do equilíbrio líquido-vapor do sistema água + etanol + 2-propanol saturado com NaNO_3 , NaCl e KCl . Observaram que o equilíbrio líquido vapor foi afetado pela adição dos eletrólitos. Para todos os sais ocorreu *salting out* do etanol e do 2-propanol da fase líquida. Estes efeitos foram preditos pelos modelos utilizados pelos autores (Tan-Wilson e Tan-NRTL), com boa precisão para ambos os modelos.

TAN e GAN (2005) estudaram o efeito de eletrólitos (NaCl , KCl e NH_4Cl) no equilíbrio líquido vapor do sistema água/etanol/1-butanol. Para todos os três sais utilizados foi observado *salting-in* significativo da água, resultando em uma fase líquida rica em água e uma fase vapor rica em solventes orgânicos.

2.2.2 NRTL eletrolítico

O modelo NRTL (Non-random Two Liquid) eletrolítico foi proposto por Chen *et al.* em 1982, desenvolvido a partir do modelo NRTL clássico, descrito por Renon e Prausnitz. Inicialmente o modelo foi proposto para descrever sistemas aquosos, mas com o passar dos anos foi desenvolvido de forma a abranger sistemas mais complexos. Uma revisão completa do modelo atual está disponível no trabalho de Chen e Song (2004).

Este modelo está fundamentado em duas hipóteses fundamentais:

- Repulsão de íons semelhantes: A composição local dos cátions em torno deles próprios é zero (o mesmo é válido para os ânions).
- Eletroneutralidade local. A distribuição de cátions e ânions ao redor da molécula central é tal que a carga iônica local é nula.

Neste modelo, a equação para a energia livre de Gibbs excedente (G_m^{*E}) é dada pela soma de duas contribuições: Uma a partir das interações locais que existem à vizinhança imediata de qualquer espécie ($G_m^{E,lc}$), descrita matematicamente por uma expressão derivada da equação de NRTL clássica, e outra das interações íon-íon de longo alcance que existem além da vizinhança imediata de uma espécie iônica, descrita pela equação de Pitzer-Debye-Hückel ($G_m^{E,PDH}$), adicionada de um termo de Born para correção do coeficiente de atividade ($G_m^{*E,Born}$). Para relacionar essas grandezas, é válida a igualdade

$$\frac{G_m^{*E}}{RT} = \frac{G_m^{E,PDH}}{RT} + \frac{G_m^{*E,Born}}{RT} + \frac{G_m^{E,lc}}{RT} \quad (2.4)$$

onde a notação “*” denota a convenção assimétrica, R é a constante dos gases e T é a temperatura

A partir da equação 2.4 é possível chegar à relação para os coeficientes de atividade:

$$\ln \gamma_i^* = \ln \gamma_i^{*PDH} + \ln \gamma_i^{*Born} + \ln \gamma_i^{*Ic} \quad (2.5)$$

onde γ_i é o coeficiente de atividade do componente i na mistura.

O modelo é apropriado para representar as propriedades termodinâmicas de diversos sistemas eletrolíticos. Na ausência de eletrólitos, o modelo se torna o modelo NRTL clássico, de Renon e Prausnitz.

2.2.3 Modelo UNIQUAC estendido

O modelo UNIQUAC estendido trata-se de um modelo geral que permite a descrição do equilíbrio sólido-líquido-líquido-vapor de sistemas eletrolíticos aquosos simples e mistos. O modelo é descrito integralmente por Thomsen *et al.* (1996) e Thomsen and Rasmussen (1999). O modelo de coeficiente de atividade consiste em um termo UNIQUAC e um termo Debye-Hückel, que é proporcional à carga dos íons (tratados pelo modelo como solutos), e que se torna zero na ausência de eletrólito. Para cálculos de equilíbrio líquido-vapor, as fugacidades dos componentes da fase gasosa são calculados com a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK). O mesmo estado padrão é utilizado para todos os solutos. Para aplicar o modelo são necessários apenas um parâmetro de área e um de superfície para cada componente, assim como um parâmetro binário de interação para cada par de componentes (ILLIUTA *et al.*, 2004).

A energia de Gibbs de excesso é dada pela soma dos termos combinatorial e residual, representando os componentes não-eletrolíticos, e um termo eletrostático

$$G^E = G_{Combinatorial}^E + G_{Residual}^E + G_{Debye-Hückel}^E \quad (2.6)$$

Os termos combinatorial e residual são idênticos àqueles utilizados na equação UNIQUAC tradicional, de autoria de Abrams e Prausnitz (1975) e Maurer e Prausnitz (1978). O termo eletrostático tem é descrito por uma simplificação da equação de energia de Gibbs de excesso de Debye-Hückel, de 1923.

2.3 EBULIOMETRIA

Uma alternativa para o estudo de equilíbrio líquido-vapor é a ebuliometria, técnica utilizada para verificar o ponto de ebulição de um líquido (puro ou mistura), mantendo a pressão ou a temperatura constantes. Um dos métodos para realizar a técnica é através de um método dinâmico (chamado assim porque ocorre recirculação de pelo menos uma das fases da mistura) utilizando um equipamento denominado ebuliômetro, que permite realizar a amostragem tanto da fase líquida como da fase vapor.

Existem vários tipos de ebuliômetros, então deve-se escolher o equipamento ideal para o sistema a ser utilizado. Um ebuliômetro de recirculação da fase vapor, como o ebuliômetro de Othmer modificado é ideal para misturas de componentes que apresentam grande diferença de volatilidade.

2.3.1 Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor

Pelo fato de a rota metílica ser mais difundida em alguns países da Europa e nos Estados Unidos, devido principalmente ao menor custo do metanol frente ao etanol neste países, a maioria dos trabalhos encontrados na área de separação de fases do processo de biodiesel envolvem metanol, e não etanol (MARSH, 1989; MAEDA *et al.*, 2008; SHIMOYAMA *et al.*, 2007; CHIU *et al.*, 2005; SHIMOYAMA *et al.*, 2008). Quanto aos sistemas envolvendo o etanol, os trabalhos da literatura tem se dedicado a sistemas em condições próximas ao ponto crítico. Não foram encontrados dados de equilíbrio líquido-vapor envolvendo os componentes deste trabalho na presença de eletrólitos. A ausência de dados de equilíbrio líquido-vapor a pressões baixas e moderadas, sem e com eletrólitos, de sistemas envolvendo os componentes presentes na rota etílica de produção de biodiesel, evidencia a necessidade de trabalhos dedicados ao estudo termodinâmico desta forma de equilíbrio de fases.

Oliveira *et al.* (2009) estudaram o equilíbrio líquido-vapor de sistemas envolvendo processos posteriores de separação referentes à fase pesada na

produção de biodiesel, obtendo dados de ELV para o sistema glicerol/água e glicerol/diversos álcoois, inclusive etanol, à pressão atmosférica, com a utilização de um ebuliômetro.

Uma alternativa no estudo de sistemas envolvendo misturas entre álcool e biodiesel é a obtenção de dados experimentais a partir dos ésteres que o compõem. Dados experimentais de ELV a pressão atmosférica e pressões mais baixas envolvendo sistemas binários de etanol/palmitato de etila e etanol/estearato de etila foram obtidos por Coelho (2011). O uso desse éster representou satisfatoriamente o comportamento do biodiesel na mistura. Além dos dados utilizando ésteres, a autora obteve dados dos sistemas água/glicerol e glicerol/etanol.

2.4 CONTRIBUIÇÕES DESTE TRABALHO

O presente trabalho adiciona à literatura dados de equilíbrio líquido-vapor, a 91,2 kPa, para sistemas de biodiesel com a adição de eletrólito, a fim de contribuir para o projeto de unidades de separação dos componentes envolvidos. Mais especificamente, neste trabalho é realizada a verificação de efeito de eletrólito no sistema etanol+glicerol, o efeito de cloreto de sódio em água + glicerol e o efeito de cloreto de potássio em água + glicerol. Para o sistema água + glicerol+ NaCl não foram encontrados dados deste sistema na pressão utilizada neste trabalho. Para o sistema KCl no sistema água+glicerol não foram encontrados dados na literatura em qualquer pressão.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste trabalho foram obtidos experimentalmente dados isobáricos de equilíbrio líquido-vapor de sistemas envolvendo água, glicerol e etanol, adicionados de eletrólito (cloreto de sódio ou cloreto de potássio). Os dados foram obtidos à pressão atmosférica local (média de 91,2 kPa, $\pm 0,7$ kPa), em virtude de a pressão atmosférica ser a condição encontrada nos processos de separação da indústria de produção de biodiesel. Para o sistema água + NaCl também foi realizada a obtenção de dados a pressões abaixo da pressão atmosférica, até a pressão mínima de 14 kPa.

Originalmente seriam obtidos dados envolvendo palmitato de etila (utilizado para representar o biodiesel), porém não seria possível estudar um sistema pseudo-binário envolvendo água e esse éster, por serem imiscíveis. Além disso, observou-se durante o trabalho que o efeito de eletrólitos no ELV é pouco significativo em sistemas que utilizam etanol como meio para dissolvê-lo. Desta forma, o estudo de ELV envolvendo um sistema ternário de etanol e palmitato de etila traria pouca contribuição. No caso de um sistema quaternário envolvendo este éster (etanol + água + palmitato de etila + eletrólito), haveria o problema de regiões de imiscibilidade do sistema, que limitariam as composições a serem trabalhadas, além da necessidade de desenvolver uma metodologia específica para este sistema. Deste modo, o trabalho se restringiu aos outros componentes envolvidos na produção de biodiesel, especificamente os sistemas envolvendo componentes da fase pesada (rica em glicerina), importantes no processo de recuperação de álcool da glicerina e no processo de destilação da glicerina.

3.1 SISTEMAS ESTUDADOS

Os fabricantes e a pureza dos reagentes utilizados neste trabalho estão listados na Tabela 3.1:

TABELA 3.1 - REAGENTES UTILIZADOS NESTE TRABALHO, PUREZA E PROCEDÊNCIA

Reagente	Pureza (%)	Fabricante	CAS #
Glicerol	>99,5	Carlo Erba	56-81-5
Etanol	>99,5	Carlo Erba	64-17-5
Cloreto de Sódio	>99,9	Carlo Erba	7647-14-5
Cloreto de potássio	>99,9	Carlo Erba	7447-40-7

Todos os reagentes foram utilizados sem qualquer tratamento ou purificação. Para a preparação de sistemas aquosos foi utilizada água destilada e deionizada.

Os sistemas estudados foram:

- i. **Glicerol + Etanol:** Este sistema foi obtido de forma a validar o procedimento experimental relativo à ebuliometria, usando os dados obtidos experimentalmente para comparação com dados da literatura.
- ii. **Água + NaCl:** Para este sistema foram obtidas curvas em pressões variando de 14 kPa até 92 kPa. O objetivo era observar o efeitos do eletrólito no solvente e avaliar o procedimento experimental na presença de eletrólito.
- iii. **Glicerol + Etanol + NaCl:** Mesmo sabendo-se que a solubilidade do sal era baixa no etanol, este sistema foi estudado, uma vez que do ponto de vista experimental apresentava poucos problemas, devido à baixa concentração de sal, o que permitia a solução dos problemas operacionais no ebuliômetro antes de empregá-lo em sistemas mais complexos, ou seja, com altas concentrações de sal. Além disso, como a literatura já apresentava dados deste sistema sem eletrólitos, seria possível avaliar o efeito do eletrólito.
- iv. **Glicerol + Água + NaCl:** Sistema inédito na literatura para a pressão utilizada. As curvas de ELV foram obtidas a pressão atmosférica constante (91,2 kPa). Foram obtidas diversas curvas de ELV, sendo que em cada uma delas a fração de NaCl em água foi mantida constante.
- v. **Glicerol + Água + KCl:** Sistema inédito na literatura, obtido da mesma forma que o anterior. O objetivo foi permitir avaliar o efeito de diferentes sais no ELV destes sistemas (glicerol + água).

É importante destacar que os sistemas que contêm dois solventes e um eletrólito foram tratados como sistemas pseudo-binários. O eletrólito e o meio em que este estava dissolvido (água ou etanol, dependendo do sistema) foi considerado

como o componente 1, e o componente restante (em todos os casos, se tratava de glicerol) foi tratado como componente 2.

3.2 OBTENÇÃO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

A obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor foi realizada utilizando um ebuliômetro de recirculação de fase vapor tipo Othmer modificado construído em vidro boro-silicato (Figura 3.1). Este ebuliômetro pode ser considerado como derivado do ebuliômetro original de Othmer, usado para medir dados de ELV a pressões baixas e moderadas. A vantagem da utilização deste ebuliômetro está no fato de este equipamento ser adequado para sistemas com grande diferença de volatilidade, como por exemplo os sistemas etanol + glicerol e água + glicerol.

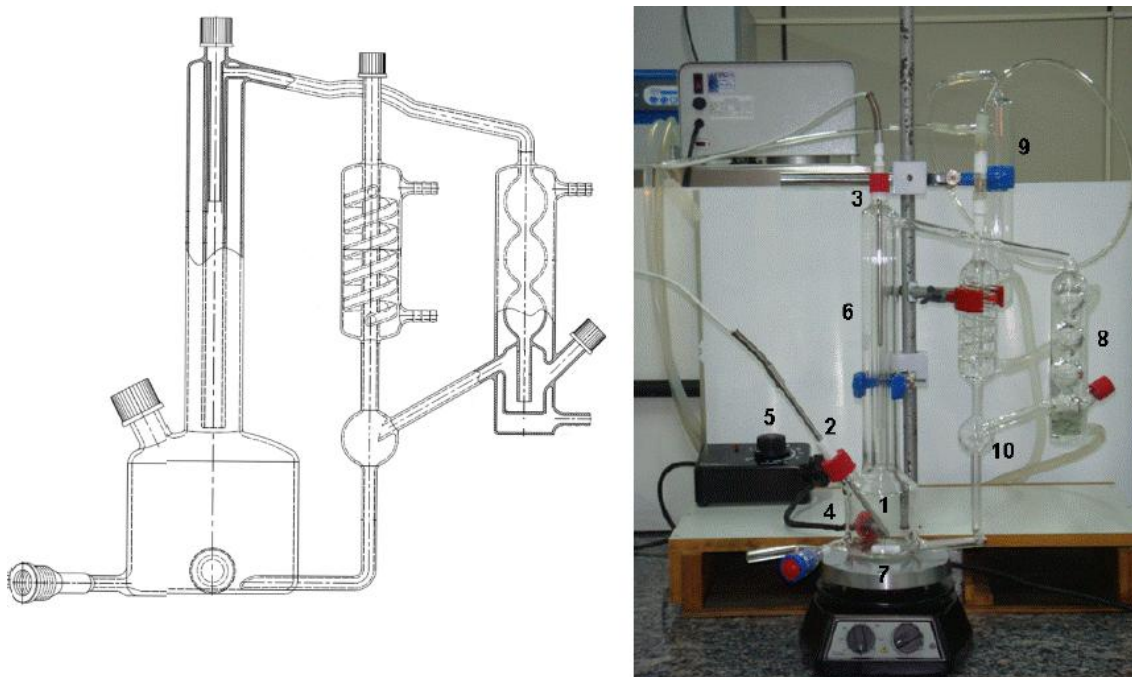


FIGURA 3.1 - DESCRIÇÃO DO EBULIÔMETRO DE OTHMER MODIFICADO (LEGENDA: 1. CÉLULA DE EQUILÍBRIO; 2. SENSOR DE TEMPERATURA FASE LÍQUIDA; 3. SENSOR DE TEMPERATURA FASE VAPOR; 4. DEDO DE AQUECIMENTO; 5. REGULADOR DE POTÊNCIA; 6. GARGALO DO EBULIÔMETRO COM SENSOR DE TEMPERATURA; 7. MANTA DE AQUECIMENTO E AGITADOR MAGNÉTICO; 8. CONDENSADOR; 9. TANQUE PULMÃO LIGADO A BOMBA DE VÁCUO; 10. VISOR PARA CONTROLE DA VAZÃO DE CONDENSADO).

O equipamento é composto basicamente por: uma célula de equilíbrio líquido-vapor, onde é depositada a solução, agitador magnético (para evitar gradientes de temperatura e concentração), sistema de aquecimento, sistema de condensação da fase vapor, tanque pulmão, bomba de vácuo para operar em pressões abaixo da pressão ambiente, termopar e manômetro para medição da temperatura e pressão no equilíbrio, respectivamente, e seções de amostragem das fases líquida e vapor. O ebulliômetro foi montado e devidamente isolado para evitar as perdas de calor para o ambiente e problemas de condensação parcial na circulação do vapor.

Após alimentar a célula de equilíbrio com a solução a ser estudada, a pressão do sistema era ajustada com o auxílio da bomba de vácuo, caso a pressão a ser trabalhada seja a atmosférica, abria-se uma válvula para permitir contato do sistema com a atmosfera. Em seguida, a mistura era aquecida por meio de uma resistência em contato com a amostra na célula até entrar em ebulição. O sistema de aquecimento era regulado para fornecer uma nucleação de bolhas constante. O calor fornecido à mistura por meio do sistema de aquecimento provoca a formação de bolhas de vapor que juntamente com o agitador magnético promove a mistura do líquido em ebulição. O vapor sobe por um tubo ascendente, onde está instalado o sensor de temperatura da fase vapor (termorresistor PT 100), passa pelo condensador (envolto por água corrente entre 10 e 15 °C, proveniente de um banho termostático de marca Lab Companion, modelo RW 1025G) e retorna à célula de equilíbrio, mantendo a composição constante. O estabelecimento do equilíbrio é verificado observando a vazão de vapor condensado que retorna à fase líquida (a vazão deve ser constante, em torno de 40 gotas a cada 30 segundos). As temperaturas indicadas pelos sensores que registram as temperatura da fase líquida e a da fase vapor também auxiliam na verificação do equilíbrio. Se elas permanecerem constantes alguns minutos após o início da circulação de fase vapor, considera-se que o sistema está em equilíbrio. É importante ressaltar que tais temperaturas são diferentes, e apenas a temperatura indicada pelo sensor da fase líquida representa a temperatura de equilíbrio do sistema.

Após estabelecido o regime permanente, ou seja, quando não havia mais variação sensível na temperatura, a uma dada pressão, e era observada uma taxa constante de condensação de vapor, era feita a leitura da temperatura de equilíbrio por meio de um sensor de temperatura (termoresistor PT100, precisão de $\pm 0,05$ °C) em contato com a fase líquida da mistura, e da pressão, utilizando um manômetro

conectado ao sistema (Greisinger, modelo GDH 12 NA, precisão de $\pm 0,05$ kPa). O procedimento é repetido para diferentes composições da mistura, para obter uma curva que relacione, a uma pressão determinada, a temperatura de ebulição da mistura (ponto de bolha) *versus* a fração de um componente da mistura (ou dois componentes, no caso de uma mistura ternária).

Para cada sistema utilizado, é necessário conhecer a quantidade de cada componente da mistura utilizada. Tais quantidades podem ser determinadas posteriormente à obtenção de dados no ebuliômetro, retirando uma amostra da fase líquida e utilizando metodologias analíticas para determinar sua composição. Neste trabalho as amostras do sistema água+NaCl foram analisadas utilizando condutivimetria, e as amostras dos demais sistemas foram analisadas usando densimetria.

A amostragem da fase líquida é realizada utilizando uma seringa de vidro, à pressão ambiente, depois de estabelecido o equilíbrio (observado pela circulação da fase vapor), e com a amostra ainda em ebulição. A tampa da seção de amostragem da fase líquida do ebuliômetro é aberta, e retira-se uma alíquota representativa da amostra, em torno de 3 mL. Repete-se esse procedimento para diversas composições da mistura.

Os dados de equilíbrio foram obtidos em termos de pressão, temperatura e composição da fase líquida (P , T , x).

3.3 METODOLOGIA ANALÍTICA

As amostras obtidas no estudo do equilíbrio líquido-vapor foram analisadas utilizando condutivimetria e densimetria. Todos os dados de densimetria foram obtidos a 30 °C.

3.3.1 Condutivimetria

As análises de condutividade foram realizadas utilizando um condutivímetro OAKTON, modelo COM 700 (precisão de $\pm 1\%$). Para realizar a medida é necessária uma alíquota de aproximadamente 50 mL de amostra, contida em um recipiente como um béquer pequeno, a fim de haver volume suficiente para imersão completa da sonda e do sensor de temperatura do condutivímetro. A sonda é composta por dois eletrodos que analisam a relação entre a corrente e a tensão entre ambos enquanto imersos na amostra, transformando este resultado em uma medida de condutividade, que é dependente da temperatura. Os valores de condutividade deste trabalho foram padronizados adotando como referência a condutividade elétrica a 25 °C.

A condutivimetria foi utilizada na quantificação do sistema água + NaCl, durante a determinação do efeito no NaCl na pressão de saturação da água. Para este sistema a curva de calibração foi obtida preparando-se soluções de água em sal com concentrações conhecidas e medindo-se a condutividade elétrica. A curva de calibração foi construída utilizando pontos próximos do padrão de condutividade utilizado para calibrar o instrumento, a fim de se garantir a confiabilidade dos resultados. Entretanto, com o decorrer do trabalho observou-se que a densimetria permitia a construção de curvas de calibração para sistema água + eletrólitos com a mesma confiabilidade da condutivimetria, sem no entanto exigir sucessivas diluições de amostras, uma vez que na condição original do estudo em ebuliômetro as amostras apresentam leituras de condutividade muito distantes dos pontos utilizados na curva de calibração.

3.3.2 Densimetria

As análises de densidade foram realizadas em um densímetro digital Anton-Paar DMA 5000M (precisão de $5 \cdot 10^{-4} \text{ kg/m}^3$), sistema adequado para medidas de densidade de líquidos. A medida da densidade do fluido é determinada em um tubo em U, adequadamente termostatizado, que é excitado eletronicamente para oscilar

na frequência característica da amostra. A frequência característica se altera dependendo da densidade da amostra.

Antes de iniciar a leitura das amostras, o instrumento deve estar previamente calibrado com água bidestilada e ar a 25°C, e o tubo em U, que comporta a amostra, deve estar devidamente limpo e seco.

Quando o densímetro atinge a temperatura desejada, a solução é injetada com o auxílio de uma seringa. O tubo é totalmente preenchido com aproximadamente 1 mL de solução. A solução deve ser líquida, homogênea e com ausência de bolhas. Após o sistema atingir o equilíbrio térmico, o densímetro fornece o valor da densidade para a temperatura ajustada.

Para a determinação da composição da mistura binária utilizada para validação (glicerol + etanol) através da densimetria preparou-se, com o auxílio de uma balança analítica, soluções em diversas composições conhecidas, expressas em fração mássica (indicada neste trabalho como x_i) de um dos componentes, a fim de cobrir toda a faixa a ser trabalhada. Determinou-se a densidade das misturas de forma a permitir a construção de uma curva de calibração que relacionasse a fração mássica de um dos componentes da mistura com a densidade da mesma, dada pelo densímetro.

Para os sistemas envolvendo eletrólitos foi necessário considerar o efeito da adição de sal na densidade final da mistura. Dos componentes estudados, somente a água apresenta capacidade de solubilizar os eletrólitos estudados em quantidade apreciável. O etanol apresentou baixa capacidade de solubilizar os sais estudados enquanto que no glicerol a quantidade dissolvida foi abaixo da capacidade de detecção dos equipamentos empregados (foram realizadas também medidas no condutivímetro). Para sistemas aquosos, a fração de sal na água variou de zero até próximo ao ponto de saturação avaliado a 25 °C.

Para a avaliação da composição de sistemas pseudo-binários, como por exemplo, água + glicerol + NaCl (eletrólito), inicialmente o eletrólito foi dissolvido em água numa fração desejada. Na sequência, a solução de sal em água foi adicionada ao glicerol em proporções distintas. Desta forma, para uma mesma fração de sal em água, foi construída uma curva de calibração empregando o densímetro, na qual variou-se a proporção da mistura água + sal no glicerol. Várias curvas foram construídas, sendo que em cada uma a fração de sal em água foi mantida constante. Este procedimento também exigiu a construção de uma curva de calibração para o

sistema água + eletrólito (NaCl e KCl). A fração de eletrólito em água foi expressa como x_{NaCl}^* ou x_{KCl}^* , dependendo do sistema em questão.

O sistema etanol + glicerol + NaCl também foi estudado, de forma análoga ao procedimento dos sistemas aquosos, utilizando NaCl em etanol a uma concentração de 75% de seu valor de saturação a 25 °C, seguindo o valor de saturação de 0,055 g NaCl/100 g solução, obtido por Pinho (2005). A fração de sal em etanol também foi expressa como x_{NaCl}^* .

No ebulliômetro utilizado neste trabalho ocorre a recirculação apenas da fase vapor. Apesar da grande diferença entre a densidade da fase vapor e da fase líquida, e também devido ao pequeno volume destinado no ebulliômetro para a recirculação da fase vapor, frequentemente é feita a hipótese de que a composição alimentada no ebulliômetro é mantida a mesma durante o equilíbrio de fases. Porém, estudos anteriores, como o trabalho de Coelho (2011) demonstraram que para obter dados com maior exatidão é necessário considerar esta alteração na composição causada pela formação de fase vapor.

Para possibilitar a quantificação das amostras, inicialmente o ebulliômetro foi alimentado com uma solução de água + sal. O sistema (ebulliômetro) foi colocado em funcionamento de forma a se obter os dados de ELV deste sistema. Com o sistema em equilíbrio, uma amostra da fase líquida foi retirada e analisada no densímetro. Desta forma, determinava-se a relação eletrólito:água da amostra presente no ebulliômetro. Este procedimento é necessário devido à alteração da composição inicial, causada pela formação de fase vapor, conforme citado acima. Na sequência, o ebulliômetro era alimentado com glicerol puro, de forma a manter no sistema a relação eletrólito:água constante. Quando o sistema atingia o equilíbrio no ebulliômetro, retirava-se uma amostra da fase líquida para medida da densidade desta amostra. Uma vez que no ebulliômetro empregado só há circulação da fase vapor e que o componente mais pesado se trata de glicerol, é possível considerar que esta fase vapor é composta por água pura, já que nem o sal nem o glicerol são voláteis. Assim, pode-se considerar que a quantidade alimentada de glicerol não é alterada pela formação de fase vapor. A modelagem de dados da fase vapor do sistema binário água + glicerol, seguindo a lei de Raoult (realizada no trabalho de Coelho (2011)), corrobora esta hipótese para a faixa de temperatura trabalhada.

Por fim, tendo-se a relação eletrólito:água conhecida e determinando-se a densidade da mistura foi possível determinar a composição da fase líquida no equilíbrio líquido-vapor. Para se determinar a composição de todos os componentes através destas medidas de densidade foi necessário assumir a hipótese de relação linear entre o aumento de fração de glicerol no sistema e o aumento de densidade da amostra. Para comprovar esta hipótese foi necessário observar se as curvas de calibração envolvendo água+eletrólito+glicerol exibem comportamento linear para diferentes concentrações de eletrólito em água.

Este procedimento será mais explorado na apresentação dos resultados, na seção seguinte.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo os resultados obtidos são apresentados e discutidos na seguinte sequência: curvas de calibração, validação do procedimento experimental, efeito do eletrólito na pressão de saturação da água e equilíbrio líquido-vapor.

4.1 CURVAS DE CALIBRAÇÃO REFERENTES AOS SISTEMAS UTILIZADOS NESTE TRABALHO

Sistema: Água + Eletrólitos (NaCl e KCl)

Inicialmente foi construída uma curva de calibração para a mistura água + NaCl empregando-se a condutivimetria (Figura 4.1, a partir dos dados experimentais da Tabela 4.1). Esta curva somente foi utilizada durante o levantamento da curva de ELV do sistema água + NaCl.

Para os demais sistemas a quantificação do eletrólito (NaCl e KCl) dissolvido em água foi realizada empregando-se a curva de calibração obtida por densimetria (Figuras 4.2 e 4.3).

Os dados de calibração (exibidos nas Tabelas 4.2 e 4.3) destes sistemas foram ajustados utilizando curvas de calibração que têm a fração mássica de eletrólito em água em função da densidade do sistema. Estas curvas são descritas como funções de segundo grau, do tipo $y = A + Bx + Cx^2$, enquanto que para a curva de fração mássica versus condutividade foi realizado um ajuste linear (do tipo $y = A + Bx$). A Tabela 4.4 apresenta os parâmetros obtidos para cada curva.

TABELA 4.1 - DADOS EXPERIMENTAIS DE CONDUTIVIDADE VERSUS FRAÇÃO MÁSSICA DE NaCl EM ÁGUA

x_{NaCl}	$\sigma / \text{mS.m}^{-1}$
0,001003	0,196
0,002004	0,374
0,003056	0,569
0,003569	0,656
0,006834	1,224
0,027235	4,905

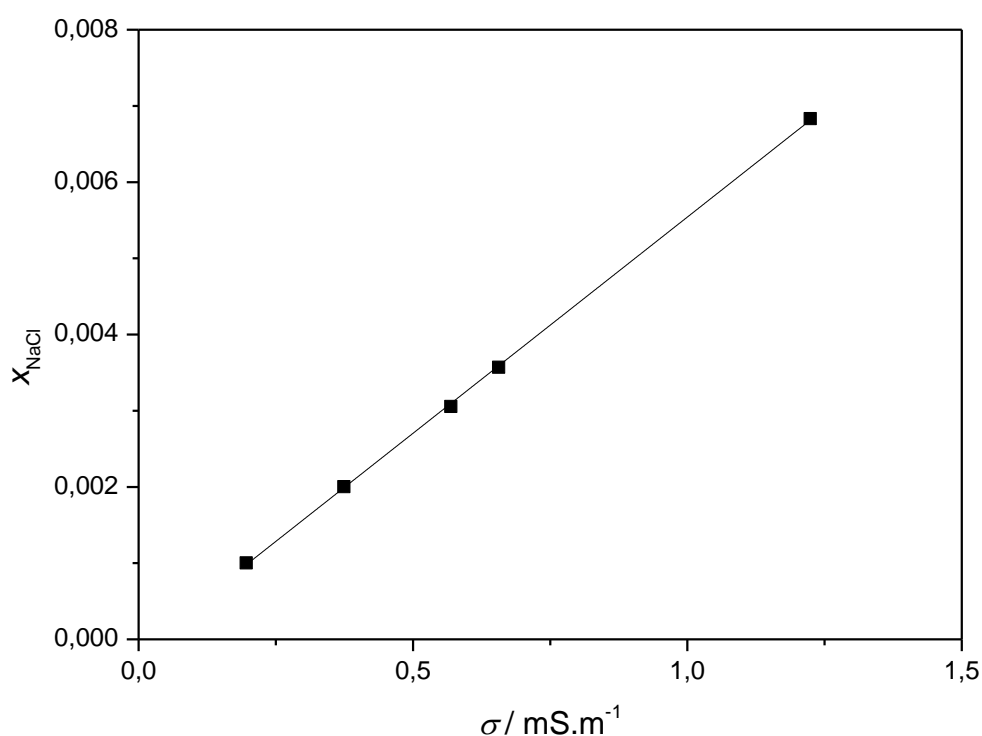


FIGURA 4.1 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO SISTEMA ÁGUA + NaCl POR CONDUTIVIMETRIA

A linearidade desta curva confere confiabilidade na quantificação do eletrólito e água. É importante lembrar que, embora a calibração por condutivimetria apresente bons resultados, tal método requer a diluição das amostras para que a condutividade esteja dentro do alcance da curva de calibração. Este método se mostrou adequado para o único sistema estudado por ser possível medir a condutividade do sistema antes mesmo de seu estudo no ebuliômetro. Assim, era possível estimar a diluição requerida para que esta entrasse na faixa de leitura da curva de calibração. Para outros sistemas, o glicerol era adicionado à amostra já contida no ebuliômetro, o que

dificultaria a leitura prévia de condutividade, e assim poderiam ser gerados erros relacionados ao procedimento de diluição da amostra. Por este motivo, como fora citado, optou-se na sequência pelo uso da densimetria para as determinações de composição das amostras dos demais sistemas.

TABELA 4.2 - DADOS EXPERIMENTAIS DE DENSIDADE (30 °C) VERSUS FRAÇÃO MÁSSICA DE NaCl EM ÁGUA

x_{NaCl}	$\rho / \text{kg.m}^{-3}$
0	995,627
0,03182	1017,900
0,06701	1042,856
0,09744	1064,871
0,12589	1085,882
0,17723	1124,934
0,20128	1143,758
0,22495	1162,770
0,24396	1178,256
0,26721	1194,904

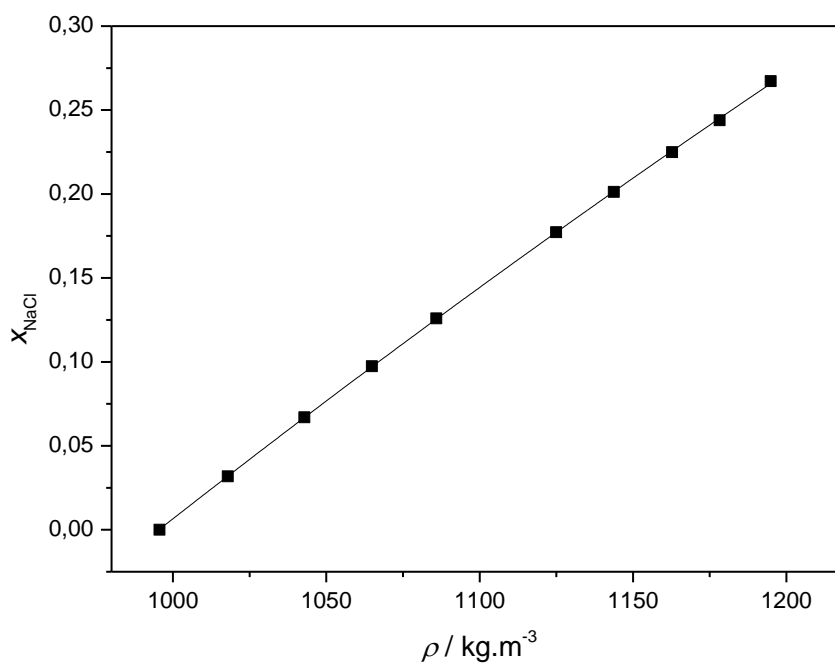


FIGURA 4.2 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO SISTEMA ÁGUA + NaCl POR DENSIMETRIA (30°C)

TABELA 4.3 - DADOS EXPERIMENTAIS DE DENSIDADE (30 °C) VERSUS FRAÇÃO MÁSSICA DE KCl EM ÁGUA

x_{KCl}	$\rho / \text{kg.m}^{-3}$
0	995,627
0,03444	1017,325
0,06697	1038,154
0,09747	1058,073
0,12589	1077,104
0,15261	1095,16
0,17788	1112,862
0,20087	1129,134
0,21561	1139,848
0,24477	1161,058
0,26448	1175,871

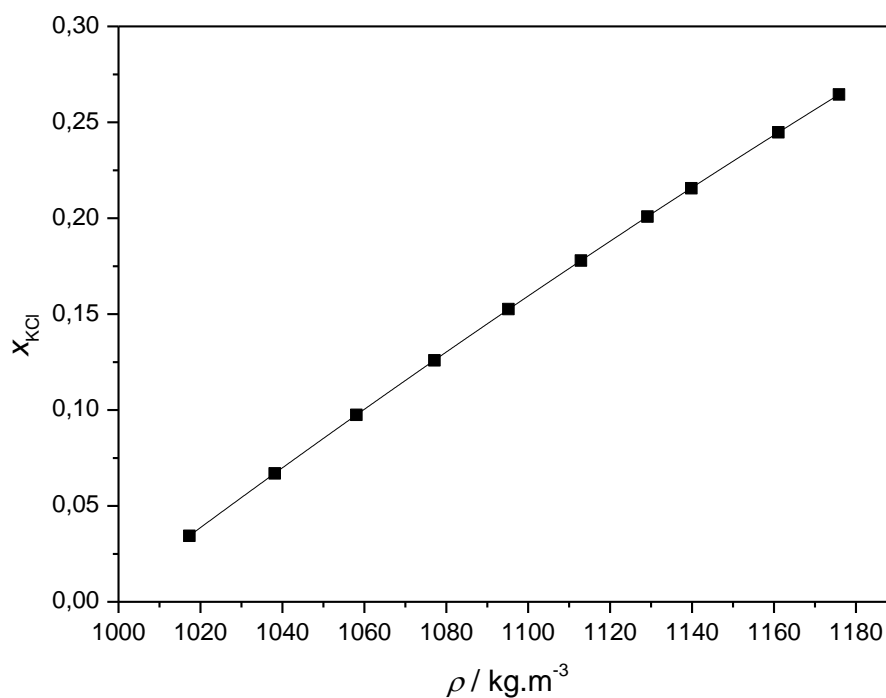


FIGURA 4.3 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO SISTEMA ÁGUA + KCl POR DENSIMETRIA (30°C).

TABELA 4.4 – PARÂMETROS DAS FUNÇÕES AJUSTADAS PARA DESCREVER AS CURVAS DE CALIBRAÇÃO DE ELETRÓLITO EM ÁGUA

y	x	A	B	C	R ²	rmsd
x_{NaCl}	$\sigma / \text{mS.m}^{-1}$	$1,340.10^{-4} \pm 2,91.10^{-5}$	$0,00568 \pm 4.170.10^{-5}$	--	0,9998	$3,250.10^{-5}$
x_{NaCl}	$\rho / \text{kg.m}^{-3}$	$-1,9280 \pm 0,0871$	$0,00244 \pm 1.594.10^{-4}$	$-5,058.10^{-7} \pm 7.264.10^{-8}$	0,9999	$6,644.10^{-4}$
x_{KCl}	$\rho / \text{kg.m}^{-3}$	$-2,4073 \pm 0,0120$	$0,00322 \pm 2,215.10^{-5}$	$-8,074.10^{-7} \pm 1,019.10^{-8}$	1,0000	$8,139.10^{-5}$

Nota: $y = A + Bx + Cx^2$.

Os valores de R^2 e *rmsd* (do inglês, *root mean square deviation*) mostram a qualidade do ajuste das curvas de calibração para determinar a concentração de eletrólito em água. A qualidade do ajuste também é importante por esta determinação ser uma etapa intermediária na determinação de composição dos sistemas eletrolíticos pseudo-binários estudados.

Sistema: Etanol + Glicerol (+ NaCl)

As amostras obtidas durante os experimentos de ELV para o sistema etanol + glicerol e para o sistema etanol + glicerol + NaCl foram quantificadas por densimetria. A Tabela 4.5 demonstra os dados experimentais obtidos para construir as curvas de calibração (Figuras 4.5 e 4.6) desses sistemas. É importante destacar que o eletrólito foi dissolvido em água, mantendo a razão eletrólito:água constante para todos os pontos experimentais. Assim, foi escolhido o termo x_{NaCl}^* para representar a fração dissolvida de eletrólito em água.

TABELA 4.5 - DADOS EXPERIMENTAIS DE DENSIDADE (30°C) VERSUS COMPOSIÇÃO PARA OS SISTEMAS ETANOL (1) E GLICEROL (2) E ETANOL+NaCl (1) E GLICEROL (2)

x_2	$\rho / \text{kg.m}^{-3}$	x_2	$\rho / \text{kg.m}^{-3}$
$x_{\text{NaCl}}^* = 0$		$x_{\text{NaCl}}^* = 0,00041$	
0	781,175	0	788,388
0,15285	834,908	0,14555	838,186
0,29006	888,039	0,28931	892,280
0,41240	938,553	0,40290	938,963
0,51586	984,854	0,51254	987,848
0,62109	1036,196	0,61389	1035,969
0,70959	1083,886	0,69966	1080,809
0,79379	1135,693	0,80255	1136,815
0,86903	1173,504	0,86147	1170,415
0,93571	1214,749	0,93327	1213,050
1	1254,661	1	1254,661

Nota: x_{NaCl}^* : Fração mássica de NaCl em etanol.

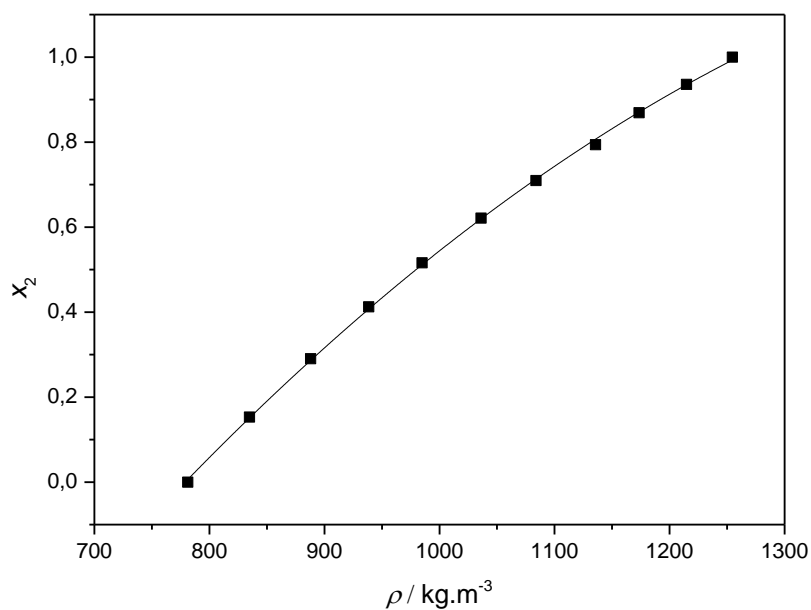


FIGURA 4.4 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO SISTEMA ETANOL + GLICEROL POR DENSIMETRIA (30°C).

A curva de calibração da Figura 4.4 foi utilizada na determinação da composição do sistema etanol + glicerol, sistema empregado na validação do procedimento experimental deste trabalho. A curva seguinte (Figura 4.5) exibe a curva de calibração para o sistema etanol + glicerol adicionado de eletrólito, e a comparação com a curva da Figura 4.4.

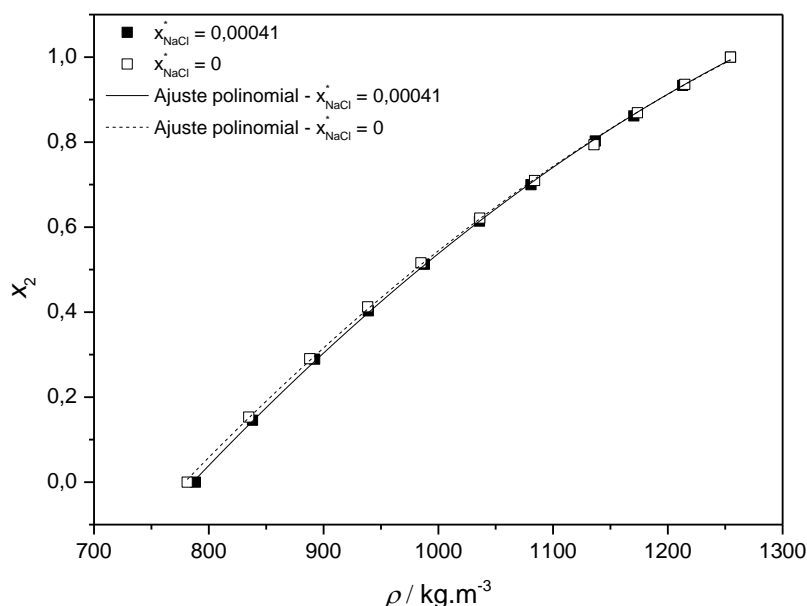


FIGURA 4.5 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO SISTEMA ETANOL + GLICEROL+ NaCl POR DENSIMETRIA (30°C), E COMPARAÇÃO COM A CURVA OBTIDA PARA O MESMO SISTEMA NA AUSÊNCIA DE ELETRÓLITO.

Observa-se na Figura 4.5 o efeito do NaCl na densidade da mistura etanol + glicerol é desprezível. Somente observa-se um pequeno efeito na região rica em etanol, por este ser o meio em que o eletrólito está solubilizado. Embora a concentração de sal esteja próxima à saturação (75% da concentração na saturação), é importante também citar que a solubilidade do NaCl no etanol a 25 °C é muito baixa (máximo de 0,055 g NaCl/100 g solução), o que produz um efeito pouco significativo na densidade do sistema.

A Tabela 4.6 apresenta os parâmetros das curvas de calibração para os sistemas acima, ajustados para funções polinomiais de 2° grau. Os dados apresentaram alto coeficiente de determinação (R^2).

TABELA 4.6 – PARÂMETROS DAS FUNÇÕES AJUSTADAS PARA DESCREVER AS CURVAS DE CALIBRAÇÃO DE [ETANOL + NaCl] (1) + GLICEROL (2)

y	x	A	B	C	R^2	rmsd
$x_{NaCl}^* = 0$						
x_2	$\rho / \text{kg.m}^{-3}$	$-3,06302 \pm 0,103$	$0,00508 \pm 2,042.10^{-4}$	$1,4706.10^{-6} \pm 9,978.10^{-8}$	0,9996	$6,524.10^{-3}$
$x_{NaCl}^* = 0,00041$						
x_2	$\rho / \text{kg.m}^{-3}$	$-3,18436 \pm 0,078$	$0,0526 \pm 1,551.10^{-4}$	$-1,5368.10^{-6} \pm 7,560.10^{-8}$	0,9998	$4,797.10^{-3}$

Nota: $y = A + Bx + Cx^2$.

Sistema: Água + Glicerol + Eletrólito (NaCl/KCl)

Para o sistema água + glicerol + NaCl as curvas de calibração por densimetria foram obtidas em várias concentrações de sal em água, a fim de observar a influência da concentração do sal. As curvas (agrupadas na Figura 4.6, a partir dos dados da Tabela 4.7) foram construídas nas seguintes frações mássicas de sal em água (x_{NaCl}^*): 0,000 (0%), 0,03452 (13,04%), 0,06544 (24,71%), 0,09493 (35,84%), 0,12316 (46,51%) e 0,15775 (59,56%). Os valores entre parênteses indicam a porcentagem destas frações mássicas com relação a fração mássica do NaCl em água no estado de saturação avaliado a 25°C (0,26483 g NaCl / g solução). Os dados foram ajustados em funções lineares, do tipo $y = A + Bx$, cujos parâmetros são mostrados na Tabela 4.9.

TABELA 4.7 - DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PARA CALIBRAÇÃO POR DENSIMETRIA (30 °C) DO SISTEMA [ÁGUA + NaCl] (1) + GLICEROL (2)

x_2	$\rho / \text{kg.m}^{-3}$	x_2	$\rho / \text{kg.m}^{-3}$
$x_{\text{NaCl}}^* = 0$		$x_{\text{NaCl}}^* = 0,03452$	
0	995,667	0	1019,916
0,11592	1021,898	0,11893	1045,596
0,20560	1043,451	0,24632	1074,366
0,35206	1079,495	0,35994	1100,791
0,46463	1108,356	0,45407	1123,568
0,55236	1132,952	0,56006	1149,317
1	1254,653	1	1254,653
$x_{\text{NaCl}}^* = 0,06544$		$x_{\text{NaCl}}^* = 0,09492$	
0	1041,997	0	1063,310
0,12097	1065,937	0,11868	1084,805
0,22634	1087,713	0,22147	1104,012
0,34920	1113,869	0,34200	1127,223
0,45164	1135,238	0,44306	1147,240
0,54380	1155,335	0,54601	1167,697
1	1254,653	1	1254,653
$x_{\text{NaCl}}^* = 0,12319$		$x_{\text{NaCl}}^* = 0,15775$	
0	1083,919	0	1110,155
0,23274	1122,781	0,11159	1125,897
0,33190	1140,093	0,22233	1142,344
0,43492	1158,308	0,32615	1157,745
0,54502	1177,663	0,43248	1173,675
1	1254,653	0,51793	1186,550
		0,62595	1202,438
		0,72852	1217,448
		0,81869	1230,299
		0,90851	1242,899
		1	1254,653

Nota: x_{NaCl}^* : Fração mássica de NaCl em água.

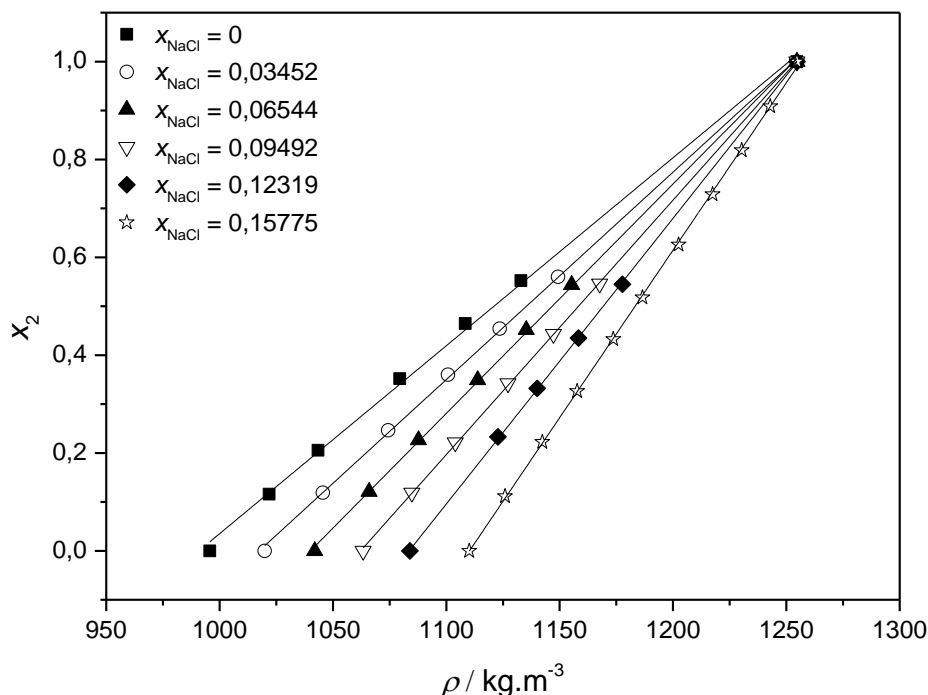


FIGURA 4.6 – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DO SISTEMA ÁGUA + GLICEROL + NaCl POR DENSIMETRIA (30°C), PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ELETRÓLITO EM ÁGUA (DENOTADAS POR x_{NaCl}^*)

Para o sistema com KCl o procedimento foi o mesmo do sistema anterior. Entretanto, como as curvas utilizando NaCl já foram utilizadas para verificar o comportamento da curva em diversas concentrações de eletrólito em água, a preocupação com este sistema foi verificar se o comportamento linear da curva é mantido tanto para altas como para baixas concentrações de KCl. Assim, foram obtidas curva de calibração em frações mássicas de KCl em água correspondentes a 20% ($x_{KCl}^* = 0,0530$) e 80% ($x_{KCl}^* = 0,21176$) da fração mássica de KCl no estado de saturação avaliado a 25°C (0,26476 g KCl/ g solução).

TABELA 4.8 - DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PARA CALIBRAÇÃO POR DENSIMETRIA (30 °C) DO SISTEMA [ÁGUA + KCl] (1) + GLICEROL (2)

x_2	$\rho / \text{kg.m}^{-3}$	x_2	$\rho / \text{kg.m}^{-3}$
$x_{\text{KCl}}^* = 0,05302$		$x_{\text{KCl}}^* = 0,21176$	
0	1029,156	0	1137,139
0,12326	1055,105	0,10974	1150,574
0,23523	1079,531	0,21921	1164,161
0,34361	1104,063	0,31764	1176,755
0,44627	1127,821	0,41336	1188,568
0,54385	1150,628	0,52876	1203,264
0,64620	1174,633	0,62172	1214,429
0,74611	1197,344	0,72694	1226,741
0,82705	1216,185	0,81182	1236,042
0,91818	1236,328	0,90331	1245,358
1	1254,653	1	1254,653

Nota: x_{KCl}^* : Fração mássica de KCl em água.

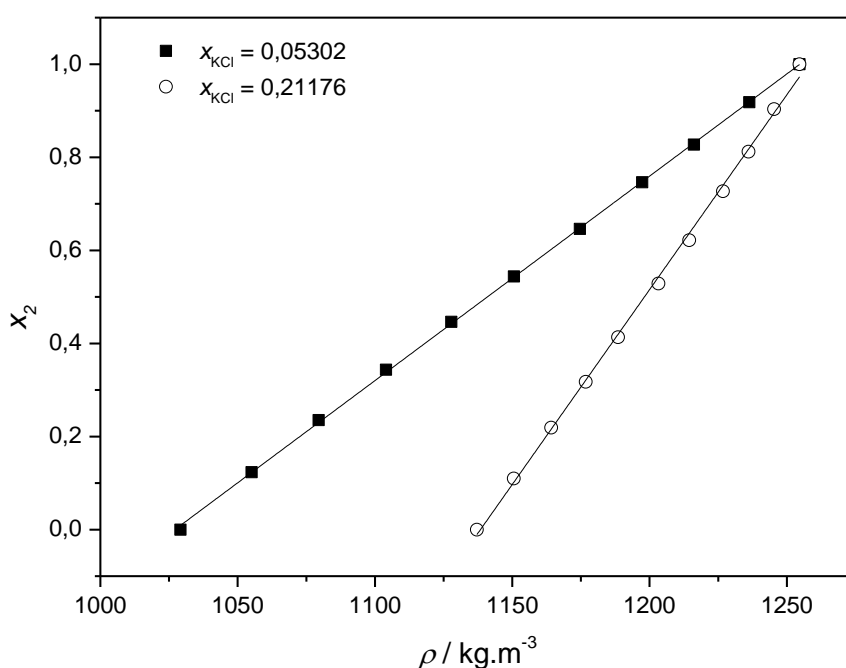


FIGURA 4.7 – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DO SISTEMA ÁGUA + GLICEROL + KCl POR DENSIMETRIA (30°C), PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ELETRÓLITO EM ÁGUA (DENOTADAS POR x_{KCl}^*)

A Tabela 4.9 mostra os parâmetros das curvas de calibração acima, ajustados para funções lineares.

TABELA 4.9 – PARÂMETROS DAS FUNÇÕES AJUSTADAS PARA DESCREVER AS CURVAS DE CALIBRAÇÃO DE [ÁGUA + ELETRÓLITO] (1) + GLICEROL (2)

y	x	A	B	R ²	rmsd
x_2	$\rho / \text{kg.m}^{-3}$	$-3,8065 \pm 0,069$	$x_{\text{NaCl}}^*/x_{\text{KCl}}^* = 0$ $3,8401.10^{-3} \pm 6,302.10^{-5}$	0,9984	$1,338.10^{-2}$
x_2	$\rho / \text{kg.m}^{-3}$	$-4,3137 \pm 0,039$	$x_{\text{NaCl}}^* = 0,03452$ $4,2398.10^{-3} \pm 3,551.10^{-5}$	0,9996	$6,762.10^{-3}$
x_2	$\rho / \text{kg.m}^{-3}$	$-4,8761 \pm 0,039$	$x_{\text{NaCl}}^* = 0,06544$ $4,6882.10^{-3} \pm 3,470.10^{-5}$	0,9997	$5,977.10^{-3}$
x_2	$\rho / \text{kg.m}^{-3}$	$-5,5250 \pm 0,028$	$x_{\text{NaCl}}^* = 0,09493$ $5,2015.10^{-3} \pm 2,469.10^{-5}$	0,9999	$3,842.10^{-3}$
x_2	$\rho / \text{kg.m}^{-3}$	$-6,3269 \pm 0,030$	$x_{\text{NaCl}}^* = 0,12319$ $5,8388.10^{-3} \pm 2,469.10^{-5}$	0,9999	$3,326.10^{-3}$
x_2	$\rho / \text{kg.m}^{-3}$	$-7,5992 \pm 0,041$	$x_{\text{NaCl}}^* = 0,15575$ $6,8447.10^{-3} \pm 3,423.10^{-5}$	0,9998	$4,971.10^{-3}$
x_2	$\rho / \text{kg.m}^{-3}$	$-4,5120 \pm 0,021$	$x_{\text{KCl}}^* = 0,05302$ $4,3929.10^{-3} \pm 1,840.10^{-5}$	0,9998	$4,382.10^{-3}$
x_2	$\rho / \text{kg.m}^{-3}$	$-9,5320 \pm 0,130$	$x_{\text{KCl}}^* = 0,21176$ $8,3701.10^{-3} \pm 1,085.10^{-4}$	0,9983	$1,840.10^{-2}$

Nota: $y = A + Bx$

Os valores de R^2 e *rmsd* obtidos para as curvas de calibração indicam que o ajuste linear da composição em função da densidade é apropriado para estes sistemas. Desta forma, após realizar a etapa de determinação de fração de eletrólito em água de uma amostra, a composição de glicerol destes sistemas pode ser determinada utilizando este tipo de relação.

4.2 VALIDAÇÃO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os dados experimentais do sistema etanol + glicerol à pressão atmosférica local (91,2 kPa) foram utilizados no processo de validação da metodologia empregada neste trabalho. Os dados obtidos (Tabela 4.10) foram comparados com os dados obtidos à mesma pressão por Coelho (2011) (ANEXO I), e são apresentados na curva de equilíbrio-vapor da Figura 4.9.

TABELA 4.10 - DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA ETANOL (1) + GLICEROL (2) A 91,2 kPa

x_1	T / K
0,83277	351,05
0,76414	351,95
0,72289	352,75
0,64693	353,75
0,54424	354,55
0,44614	355,45
0,36752	357,65
0,26199	360,85
0,17483	366,75
0,10581	378,55
0,08006	384,75
0,04133	406,95
0,03597	417,55
0,02354	429,75
0,02070	435,85
0,01858	443,25

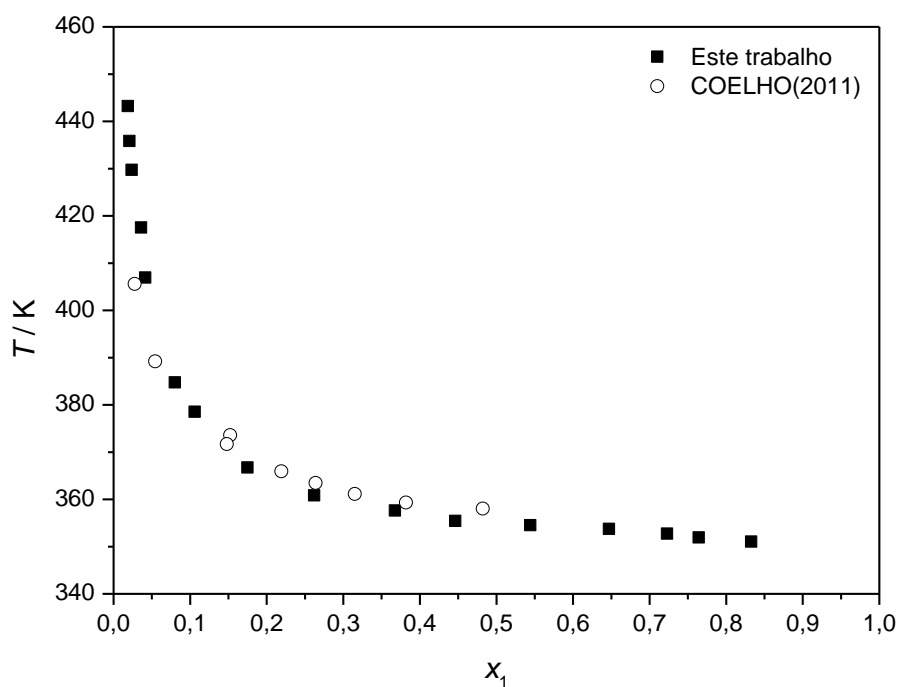


FIGURA 4.8 – CURVAS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA ETANOL + GLICEROL OBTIDOS À PRESSÃO DE 91,2 kPa (■ : ESTE TRABALHO, □: COELHO (2011))

É possível observar na Figura 4.8 a concordância entre os dados obtidos neste projeto e os de Coelho (2011), com um desvio mais acentuado na região rica em glicerol. Esta região apresenta grande complexidade experimental devido à baixa volatilidade do glicerol e alguns desvios são possíveis. Além disso, é possível que a metodologia analítica seja em parte responsável por esta diferença. Coelho (2011) empregou o índice de refração como método analítico, enquanto que neste trabalho utilizou-se a densimetria. O alinhamento dos dados experimentais e o grande número de pontos experimentais deste projeto aumentam a confiabilidades dos mesmos, validando o procedimento experimental adotado.

4.3 EFEITO DOS ELETRÓLITOS NA PRESSÃO DE VAPOR DA ÁGUA

Dados experimentais de pressão de vapor da água na presença de cloreto de sódio (Tabela 4.11) foram obtidos neste trabalho a fim de avaliar o efeito deste eletrólito na pressão de saturação da água e também permitir a solução de problemas experimentais antes de o mesmo ser empregado para o levantamento de curvas de ELV de sistemas água (ou etanol) + glicerol + NaCl (ou KCl). A fração mássica de sal variou entre $x_{\text{NaCl}} = 0$ e $x_{\text{NaCl}} = 0,25628$, e a pressão do sistema variou entre 14 kPa e 92 kPa. Nota-se claramente que a presença do sal aumentou a temperatura de ebulição da água, e que o aumento no ponto de ebulição é dependente da concentração de sal na solução. Isso indica que o NaCl fortaleceu as ligações intermoleculares da água, requerendo uma maior energia para a atingir a volatilização do sistema (Fig. 4.9). O efeito da adição de sal no ponto de ebulição da mistura se manteve em todas as pressões utilizadas.

TABELA 4.11 -DADOS EXPERIMENTAIS DE PRESSÃO VERSUS TEMPERATURA PARA O SISTEMA ÁGUA + CLORETO DE SÓDIO

<i>P</i> / kPa	<i>T</i> / K	<i>P</i> / kPa	<i>T</i> / K	<i>P</i> / kPa	<i>T</i> / K
$x_{\text{NaCl}} = 0$		$x_{\text{NaCl}} = 0,00356$		$x_{\text{NaCl}} = 0,04015$	
15,32	327,65	14,01	326,55	14,11	326,95
23,61	337,15	15,02	327,65	17,04	330,85
28,46	341,35	18,96	331,95	24,11	338,15
33,81	344,45	24,41	337,55	28,96	342,05
38,36	348,05	33,91	345,35	43,71	351,75
44,42	351,55	42,60	350,45	54,11	356,95
52,90	355,75	54,92	356,85	64,42	361,35
56,84	358,05	66,74	361,65	73,71	364,85
67,25	361,85	73,41	364,25	90,99	370,45
77,55	365,65	91,49	370,15		
91,59	370,05				
$x_{\text{NaCl}} = 0,07981$		$x_{\text{NaCl}} = 0,14365$		$x_{\text{NaCl}} = 0,25618$	
14,52	328,25	19,97	335,35	20,07	337,55
17,44	331,95	28,86	343,65	29,97	346,65
23,51	338,25	39,47	350,95	40,48	353,85
23,81	338,45	49,57	356,65	49,77	359,05
33,30	345,95	59,17	361,15	59,37	363,55
43,81	352,45	69,27	365,35	70,08	368,05
54,62	357,85	79,98	369,15	79,98	371,55
64,22	362,05	90,99	372,65	90,99	375,15
74,12	365,85				
90,78	371,25				

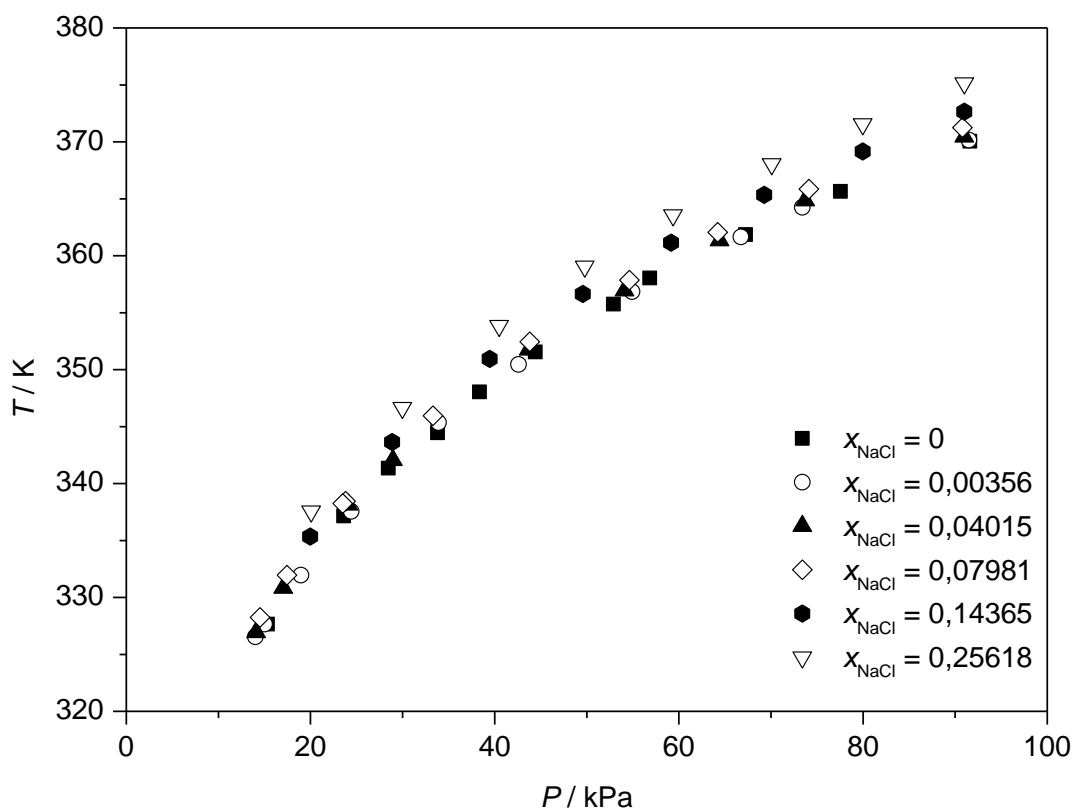


FIGURA 4.9 EFEITO DA PRESENÇA DE NaCl NA PRESSÃO DE SATURAÇÃO DA ÁGUA AVALIADA ENTRE AS PRESSÕES DE 14,0 E 92,0 kPa

4.4 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

Uma vez que a metodologia analítica e a ebuliometria foram validadas e tendo sido solucionados os problemas experimentais decorrentes da presença de um eletrólito forte, foram levantados dados experimentais de ELV dos sistemas ternários compostos por água (ou etanol) + glicerol + NaCl (ou KCl). A apresentação destes sistemas é realizada tratando-os como sistemas pseudo-binários, a fim de permitir uma análise gráfica do ELV destes sistemas.

Sistema: Etanol + Glicerol + NaCl

O ELV do sistema etanol + glicerol + NaCl foi obtido na pressão ambiente local (91,2 kPa) e com uma fração mássica de NaCl em etanol de 0,00041, correspondente a 75% da fração mássica no estado de saturação avaliado a 25°C ($x_{\text{NaCl}}^* = 0,00055$). A curva deste sistema e a comparação com a curva obtida na ausência de eletrólitos são apresentadas na Figura 4.10.

TABELA 4.12 - DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA [ETANOL + NaCl] (1) + GLICEROL (2) A 91,2 KPa

x_1	T / K
$x_{\text{NaCl}}^* = 0,00041$	
0,72242	353,35
0,45404	354,95
0,30828	358,55
0,20088	364,15
0,13788	372,35
0,10681	378,75
0,08582	381,65
0,05578	396,05
0,04377	408,15
0,03056	424,35

Nota: x_{NaCl}^* : Fração mássica de NaCl em etanol.

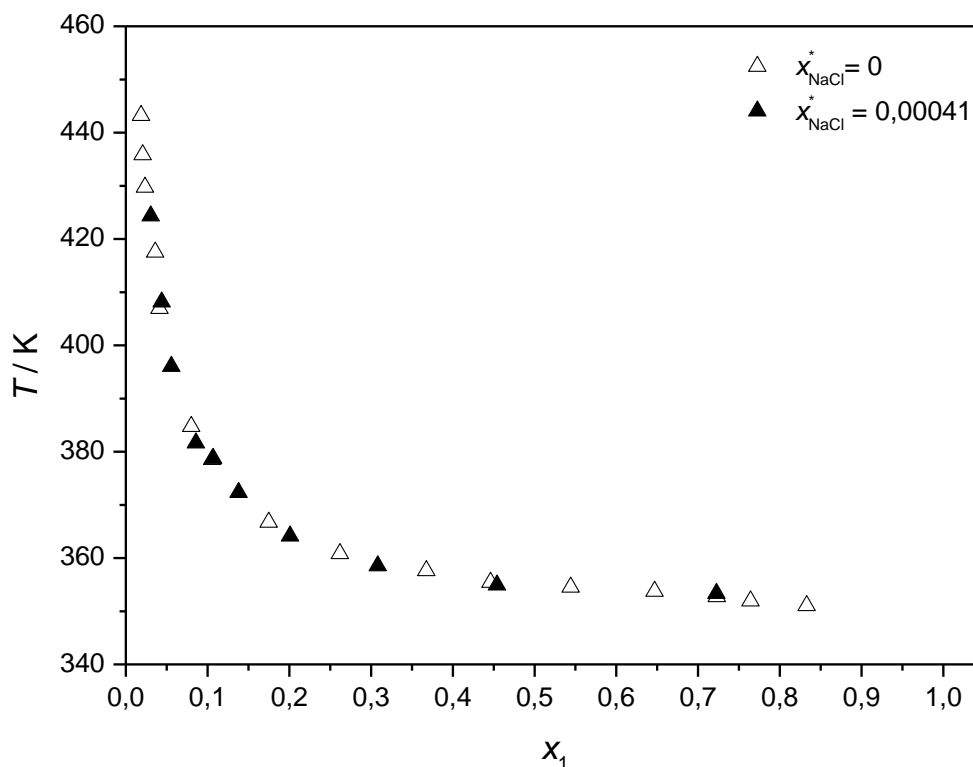


FIGURA 4.10 – CURVAS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA OS SISTEMAS DE ETANOL + GLICEROL, COM E SEM A ADIÇÃO DE ELETRÓLITO, OBTIDAS À PRESSÃO DE 91,2 kPa

A presença do eletrólito forte (NaCl) não alterou a curva de ELV deste sistema. Este fato se deve a baixa solubilidade do NaCl no etanol. A partir desta conclusão foi decidido trabalhar apenas com sistemas contendo água, que tem a solubilidade do sal aproximadamente 500 vezes maior do que no etanol, tornando possível observar o efeito do eletrólito.

Sistema: Água + Glicerol (+ NaCl)

Para o sistema ternário água + glicerol + NaCl a fração mássica de sal em água foi fixada ($x_{\text{NaCl}}^* = 0,09893$, $x_{\text{NaCl}}^* = 0,15571$ e $x_{\text{NaCl}}^* = 0,22234$) e a pressão mantida constante em 91,2 kPa. Os dados são apresentados na Figura 4.11.

TABELA 4.13 TABELA 4.13 - DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA [ÁGUA + NaCl] (1) + GLICEROL (2) A 91,2 kPa

x_1	T / K	x_1	T / K	x_1	T / K
$x_{\text{NaCl}}^* = 0,09893$		$x_{\text{NaCl}}^* = 0,15571$		$x_{\text{NaCl}}^* = 0,22234$	
1	372,05	1	373,05	1	375,95
0,88433	372,95	0,94909	373,65	0,99365	376,05
0,80691	373,75	0,90226	373,95	0,93220	376,45
0,66049	375,35	0,81325	374,65	0,86838	377,05
0,40924	379,85	0,76490	375,05	0,77813	377,55
0,36364	381,85	0,71346	375,65	0,53787	380,75
0,29497	385,05	0,63275	376,55	0,44645	382,35
0,25943	387,55	0,54472	378,15	0,32539	385,85
0,23937	388,75	0,45500	379,85	0,25993	388,95
0,19621	391,85	0,39142	381,45	0,22859	392,65
0,16334	395,55	0,32114	384,05	0,13883	398,35
0,13438	400,55	0,26465	387,25	0,10770	402,95
		0,20933	392,15	0,03105	419,15
		0,16827	395,55		
		0,07334	411,55		

Nota: x_{NaCl}^* : Fração mássica de NaCl em água

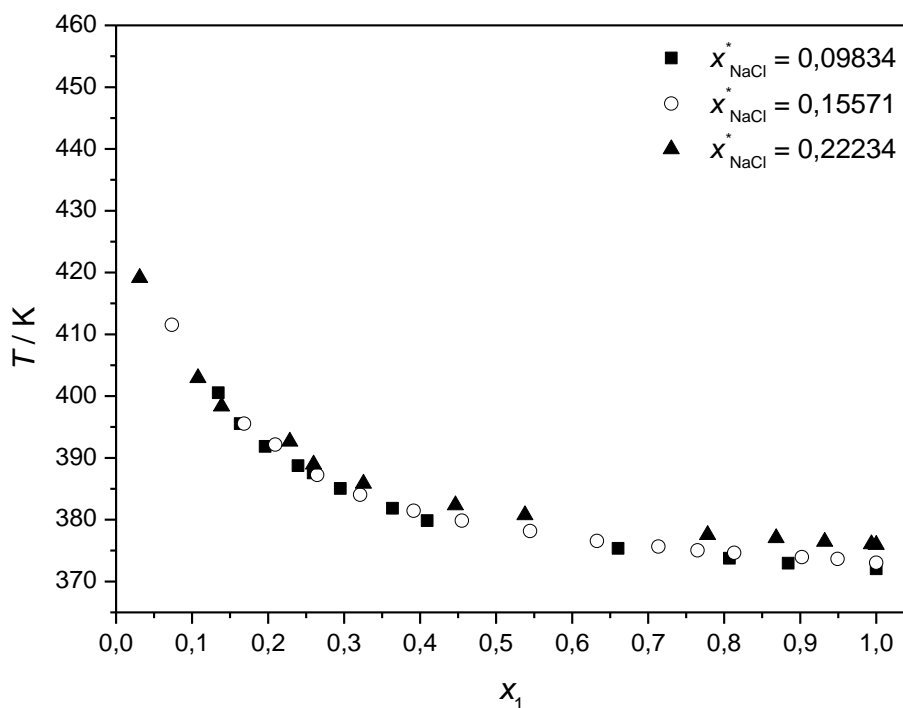


FIGURA 4.11 – CURVAS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA PSEUDO-BINÁRIO [ÁGUA + NaCl] (1) + GLICEROL (2), A 91,2 kPa, PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ELETRÓLITO EM ÁGUA (DENOTADAS POR x_{NaCl}^* , E INDICADAS NA LEGENDA)

É possível observar que a presença do eletrólito forte (NaCl) alterou a curva de ELV deste sistema principalmente na região rica em água. Isto se deve ao fato de que a água era a responsável pela adição do eletrólito no sistema, uma vez que este é praticamente insolúvel em glicerol (a razão água:eletrólito é mantida constante para todos os pontos coletados). Portanto, quando a quantidade de água é baixa há também uma diminuição na quantidade de sal no sistema, reduzindo assim o seu efeito no comportamento da curva.

Além dos dados exibidos acima, também foram obtidos experimentalmente dados de ELV do sistema água + glicerol (+ NaCl) no estado de água saturada em sal (a 25 °C). Entretanto este sistema apresentou diversos problemas práticos, levando ao descarte de um elevado número de pontos. Acredita-se que esta condição é demasiadamente drástica do ponto de vista experimental, e problemas relacionados à alta carga de sal no sistema podem ter tornado impróprios o método experimental e o método analítico utilizados.

Sistema: Água + Glicerol (+ KCl)

Para o sistema água + glicerol (+ KCl) foram obtidas curvas (a partir dos dados da Tabela 4.14) de ELV a 91,9 kPa, com $x_{\text{KCl}}^* = 0,13737$ e $x_{\text{KCl}}^* = 0,21884$, correspondentes a 51,90% e a 82,51% da concentração de saturação de KCl em água, avaliado a 25°C ($x_{\text{KCl}}^* = 0,26476$). Estas curvas são apresentadas na Figura 4.12. Para estes sistemas foi realizada uma coleta de mais pontos na região rica em glicerol em relação às curvas de ELV para o sistema água + glicerol + NaCl, a fim de se observar se pontos com temperatura de ebulição mais elevada podem gerar dados confiáveis no estudo, pois as dificuldades experimentais a partir de 410 K aumentam significativamente.

TABELA 4.14 - DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA [ÁGUA + KCl] (1) + GLICEROL (2) A 91,2 kPa

x_1	T / K	x_1	T / K
$x_{\text{KCl}}^* = 0,13737$		$x_{\text{KCl}}^* = 0,21846$	
1	371,85	1	373,75
0,95988	372,65	0,88945	374,75
0,86265	373,45	0,78842	375,85
0,79275	374,05	0,66024	377,25
0,70912	374,95	0,47079	380,35

0,64676	375,75	0,35709	383,35
0,48551	378,45	0,25426	387,45
0,32699	383,75	0,22737	389,55
0,22824	389,55	0,17129	395,35
0,16339	395,85	0,12872	398,05
0,12872	401,65	0,08426	405,85
0,10282	406,55	0,07542	408,35
0,08441	415,05	0,03943	434,05
0,06578	421,75	0,03659	420,25
0,04193	433,45	0,03598	420,55
0,03567	446,75	0,00572	451,95

Nota: x_{KCl}^* : Fração mássica de KCl em água

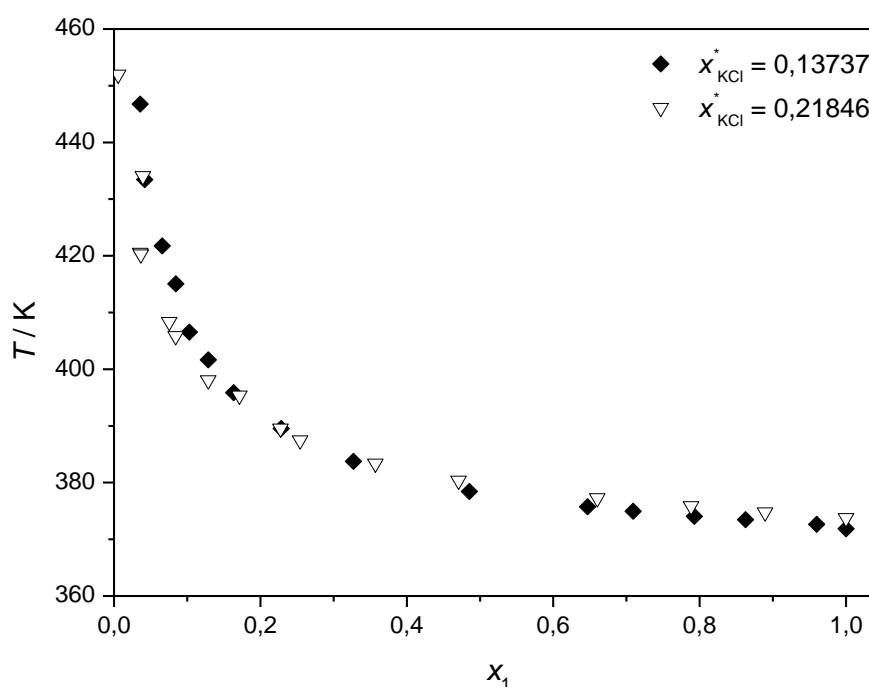


FIGURA 4.12 – CURVAS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA PSEUDO-BINÁRIO [ÁGUA + KCl] (1) + GLICEROL (2), A 91,2 kPa, PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ELETRÓLITO EM ÁGUA (DENOTADAS POR x_{KCl}^* , E INDICADAS NA LEGENDA)

Comparando as duas curvas, é possível observar que na região rica em glicerol houve alguns desvios entre a tendência de cada curva. Nessa região é esperado que os dados convirjam, devido à baixa concentração de eletrólito (graças à fração pobre de água) nesta região. Para explicar este comportamento dos dados deve ser levada em conta a dificuldade experimental para coletar dados nesta temperatura, onde o sistema se torna mais sensível a perturbações. A dificuldade

de atingir o equilíbrio nesta região é maior, que pode ser observada pela vazão inconstante de vapor condensado retornando à fase líquida. Nesta região também há uma maior formação de bolhas, que dificulta o processo de retirada de amostra do sistema. Além disso, para retirar a amostra é necessário abrir a seção de amostragem da fase líquida, e neste processo pode ocorrer tanto a perturbação do equilíbrio, a evaporação de amostra em ebulição para fora do sistema e queda mais acentuada na temperatura pelo contato externo. Foi concluído que estes fatores, individualmente ou em conjunto, foram responsáveis pelo comportamento destes dados, e que os dados restantes (abaixo de 410 K) são confiáveis.

Comparação entre os sistemas com NaCl e KCl

A fim de avaliar o efeito de eletrólitos distintos, foi realizada a comparação de curvas de ELV dos sistemas água + glicerol + NaCl e água + glicerol + KCl em que a fração mássica dos eletrólitos (NaCl e KCl) foi semelhante. A curva de ELV de fração mássica de NaCl em água, $x_{\text{NaCl}}^* = 0,09893$, foi omitida desta comparação. É possível observar na Figura 4.13 que, nesta concentração, ambos os eletrólitos apresentaram efeitos semelhantes. Os pontos da curva que tem KCl como eletrólito têm o ponto de ebulição ligeiramente abaixo dos pontos da curva de NaCl, possivelmente devido à diferença entre concentração de eletrólito nos sistemas das curvas comparadas. Mesmo assim, é importante notar que, a essa concentração de eletrólito, a alteração no ponto de ebulição ainda é pouco significativa, então mesmo uma diferença de concentração entre os sistemas maior do que a feita nesta comparação ainda resultaria em pouca diferença entre as curvas. Na Figura 4.14, que faz a comparação entre as curvas de diferentes eletrólitos, porém com maior concentração de eletrólito em ambos, é possível observar uma diferença mais pronunciada no aumento do ponto de ebulição causado pelos diferentes eletrólitos. Pode-se concluir que, na mesma quantidade, para estudos levando em conta a fração mássica, o cloreto de sódio é responsável por um aumento no ponto de ebulição do sistema maior do que aquele causado pelo cloreto de potássio. Essa diferença pode ser explicada levando em conta as frações molares de cada sistema, uma vez que a propriedade da ebulioscopia depende da quantidade molar de soluto adicionado, independente da espécie. Em termos molares, a fração de eletrólito do sistema com NaCl é de 0,081, e para o sistema com KCl, de 0,063.

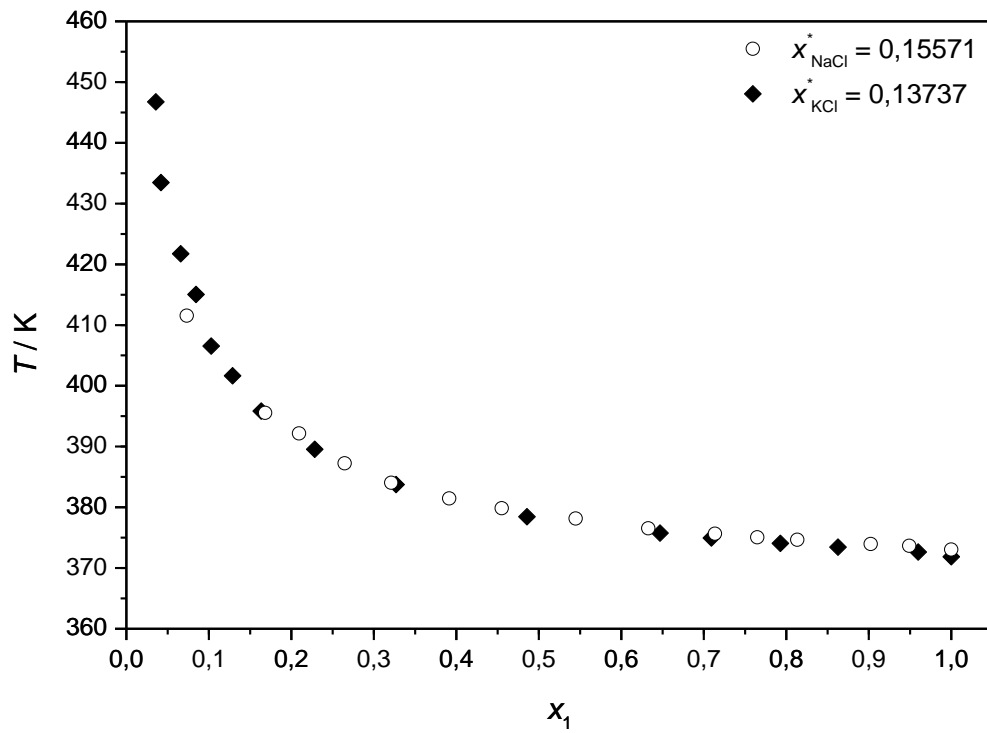


FIGURA 4.13 – EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DOS SISTEMAS PSEUDO-BINÁRIOS ÁGUA + GLICEROL + ELETRÓLITO A 91,2 kPa - COMPARAÇÃO ENTRE OS DIFERENTES ELETRÓLITOS

○ : $x_{\text{NaCl}}^* = 0,15571$; ◆ : $x_{\text{KCl}}^* = 0,13737$

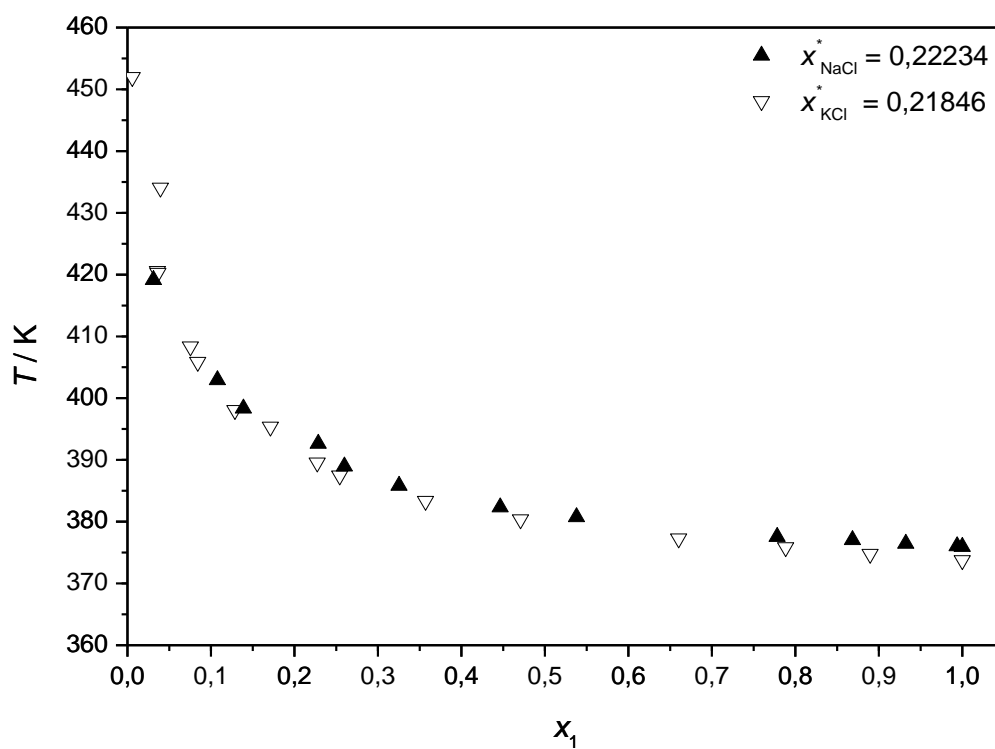


FIGURA 4.14 – EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DOS SISTEMAS PSEUDO-BINÁRIOS ÁGUA + GLICEROL + ELETRÓLITO A 91,2 kPa - COMPARAÇÃO ENTRE OS DIFERENTES ELETRÓLITOS

\blacktriangle : $x_{\text{NaCl}}^* = 0,22234$; ∇ : $x_{\text{KCl}}^* = 0,21846$

5 CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da presença de eletrólito no equilíbrio líquido-vapor em sistemas relacionados à separação e purificação de produtos da rota etílica da produção de biodiesel, especificamente envolvendo água, etanol, glicerol e de cloreto de sódio ou cloreto de potássio como eletrólito.

A concordância dos dados experimentais das misturas binárias de etanol + glicerol com os dados da literatura permitiram a validação do procedimento experimental e do ebuliômetro para o estudo de ELV. O método analítico, utilizando densimetria, se mostrou próprio para a quantificação de sistemas eletrolíticos.

Não foi possível observar efeito do eletrólito no equilíbrio de fases quando este foi dissolvido em etanol, que permite apenas uma baixa dissolução de sal.

O estudo do efeito do eletrólito em água a pressões de ~14 a ~92 kPa mostrou o efeito significativo da adição de eletrólito na alteração do ponto de ebulição do sistema. O efeito foi maior em pressão atmosférica, e se torna mais brando conforme a pressão diminui. A concentração de eletrólito tem influência direta na alteração do ponto de ebulição da mistura.

Para os sistemas ternários (tratados como pseudo-binários), especificamente água + glicerol + NaCl e água + glicerol + KCl, foi visível o efeito do eletrólito à pressão atmosférica. A comparação entre curvas de diferentes eletrólitos permitiu observar que, na mesma quantidade, o NaCl tem efeito ligeiramente maior no aumento do ponto de ebulição da mistura.

É relevante expressar as dificuldades experimentais do estudo realizado, decorrente tanto pela presença de eletrólitos quanto pelas altas temperaturas trabalhadas. Diferentes curvas de ELV dos sistemas ternários mostraram certas discrepâncias a temperaturas acima de 410 K, região da curva onde, por ser baixa a concentração de eletrólito, é esperada uma convergência dos pontos de curvas de ELV a diferentes concentrações de eletrólito.

O presente trabalho demonstrou a importância de levar em conta a presença de eletrólitos no equilíbrio líquido-vapor em sistemas pertinentes à produção de biodiesel, e adicionou à literatura dados importantes para o estudo destes sistemas.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, E. F. **Equilíbrio líquido-líquido do sistema glicerol + estearato de Etila (biodiesel) + etanol (+ cloreto de sódio)**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2010.

ANDREATTA, A. E.; CASÁS, L.M.; HEGEL, P. ; BRIGNOLE, E. A.; BOTINNI, S.B. Phase equilibria in ternary mixtures of methyl oleate, glycerol and methanol. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.47 , p. 5157-5164, 2008.

ANDREATTA, A. E.; LUGO, R.; HEMPTINNE, J. Phase equilibria modeling of biodiesel related mixtures using the GCA-EoS model. **Fluid Phase Equilibria**, 2010.

BATISTA, G. R. **Estudo do efeito salino no equilíbrio de fases líquido-vapor do sistemas n-hexano/propan-2-ol/cloreto de cálcio**. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, 1995.

BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm. Acessado em 11 de outubro de 2012.

CHEN, C. C.; BOSTOM, J.F.; EVANS L.B. Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems. **AIChE Journal**, V.28, p.588-596, 1982.

CHEN, C.; SONG, Y. Generalized Electrolyte-NRTL Model for Mixed-Solvent Electrolyte Systems. **AIChE Journal**, v. 50, nº8. P 1928-1941. Agosto de 2004.

CHEN, C. Representation of solid-liquid equilibrium of aqueous electrolyte systems with the electrolyte NRTL model. **Fluid Phase Equilibria**, v. 27, p. 457-474. 1986

CHIU, C. W.; GOFF, M. J; SUPPES, G. J. Distribution of methanol and catalysts between biodiesel and glycerin phases. **Bioengineering, Food, and Natural Products**, 51(4), 1274–1278, 2005.

COELHO, R. A. **Equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários envolvendo ésteres etílicos do biodiesel (glicerol ou água) + etanol: dados experimentais e**

modelagem termodinâmica. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR, 2011.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, nº. 1, p. 19-23, 2005.

GMEHLING, J.; ONKEN, U.; ARLT, W. Vapor–liquid equilibrium data collection. Alemanha: **Chemistry data series, Dechema**, 1979.

GÓES, P. S. A. **O papel da Petrobrás na produção de biodiesel : Perspectivas de produção e distribuição.** Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2006.

HALA, E., PICK, J., FRIED, V. **Vapor–liquid equilibrium.** Oxford: Pergamon, 1967.

ILIUTA, M. C.; THOMSEN, K.; RASMUSSEN, P. Extended UNIQUAC model for correlation and prediction of vapour-liquid-solid equilibria in aqueous salt systems containing non-electrolytes. Part A. Methanol-water-salt systems. **Chemical Engineering Science**, v. 55 (2000) p.2673-2686. 1999.

ISSARIYAKUL, T.; KULKARNI, M. G; DALAI, A.K. Production of Biodiesel from Waste Fryer grease Using Mixed Methanol/ Ethanol System. **Fuel Processing Technology**, 88, 429–436, 2007.

KULKARNI, M. G., DALAI, A. K., BAKHSHI, N. N. Transesterification of Canola Oil in Mixed Methanol/Ethanol System and use of Esters as Lubricity Additive. **Bioresource Technology**, 98, 2027–2033, 2007.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.. **The Biodiesel Handbook.** AOCS Press, Illinois, 2005.

MA, R.; HANNA, M. Biodiesel Production: A Review. **Bioresource Technology**, 70, 1–15, 1999.

MAEDA, K; KURAMOCHI,, H.; FUJIMOTO, T.; ASAKUMA, Y; FUKUI, K; OSAKO, M. NAKAMURA, K.; SAKAI, S. Phase Equilibrium of Biodiesel Compounds for the Triolein + Palmitic Acid + Methanol System with Dimethyl Ether as Cosolvent. **Journal of Chemical Engineering Data**, 53(4), 973–977, 2008.

MARSH, K. N.. New methods for vapour–liquid equilibria measurements. **Fluid phase equilibria**, 52, 169–184, 1989.

MONYEM, A.; VAN GERPEN, J. H. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emission. **Biomass & Bioenergy**, v. 20, p. 317-325, 2001.

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23 , p. 531-537, 2000.

NOUREDDINI, H; HARKEY, D.; MEDIKONDURU, E. V. A Continuous Process for the Conversion of Vegetable Oils into Methyl Esters of Fatty Acids. **Journal Of The American Oil Chemists Society**, 75(12), 1775–1783, 1998.

OLIVEIRA, H. N. **Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas hidrocarbonetos e de uma nova célula dinâmica**. 162f. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio grande do Norte. Natal, RN, 2003.

PINHO, S. P; MACEDO, E. A. Representation of salt solubility in mixed solvents: a comparison of thermodynamic models. **Fluid Phase Equilibria**, v. 116, p. 209-216, 1996.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N; AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria**. 3^{ed}. New Jersey: Prentice Hall, 1999.

RENON, H.;PRAUSNITZ, J. M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures,” *AIChE Journal*., v. 14, p.135, 1968.

SANDLER, S. I. **Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics**. Estados Unidos: John Wiley & Sons, 4a. edição, 2006.

SANTOS, G. R. **Equilíbrio líquido–líquido em sistemas aquosos**. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, 1999.

SHUCHARDT, U. F.; SERCHELI, R.; VARGAS, M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, p. 199-210, 1998.

SILVA, C. M. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol** - Dissertação Mestrado - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SHIMOYAMA, Y.; IWAIA, Y.; JINA, B. S.; HIRAYAMAA, T. e ARAIA, Y. Measurement and correlation of vapor–liquid equilibria for methanol + methyl laurate and methanol + methyl myristate systems near critical temperature of methanol. **Fluid Phase Equilibria**, 257(2), 217–222, 2007.

SHIMOYAMA, Y.; IWAIA, Y.; ABETAA, T.; ARAIA, Y. Measurement and correlation of vapor–liquid equilibria for ethanol + ethyl laurate and ethanol + ethyl myristate systems near critical temperature of ethanol. **Fluid Phase Equilibria**, 264(1–2), 228–234, 2008.

SOUSA E SILVA, I.; MAIA, A. C. S.; TEIXEIRA, J. C. **Estudo do equilíbrio líquido-líquido aplicado à separação de glicerol pelo método UNIFAC**. Trabalho apresentado no VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. 27 a 30 de julho de 2009. Uberlândia, Minas Gerais, Brasil.

TAN, T. C; CHAI, C. M; TOK, A. T; HO, K. W. Prediction and experimental verification of the salt effect on the vapour–liquid equilibrium of water–ethanol–2-propanol mixture. **Fluid Phase Equilibria** v. 218, p. 113-121, 2004.

TAN, T. C; CHAI, GAN, S. H. Vapour–Liquid Equilibrium of Water/Ethanol/1-Butanol/Salt: Prediction and Experimental Verification. **Chemical Engineering Research and Design** v. 83, edição 12, p. 1361-1371, Dezembro de 2005.

THOMSEN, K., RASMUSSEN, P. Modeling of vapour–liquid–solid equilibrium in gas–aqueous electrolyte systems. **Chemical Engineering Science**, v. 54, 1787–1802. 1999

THOMSEN, K., RASMUSSEN, P., GANI, R. Correlation and prediction of thermal properties and phase behavior for a class of aqueous electrolyte systems. **Chemical Engineering Science**, v. 51, 3675–3683. 1996

VAN GERPEN, J.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. **Biodiesel Production Technology**. National Renewable Energy Laboratory. Midwest Research Institute, Colorado, United States, 2004.

WILSON, G. M. Vapor–liquid equilibria. XI. A new expression for the excess energy of mixing. **Journal of American Chemical Society**, 86,127–130, 1964.

7 ANEXOS

ANEXO I

VALORES DA LITERATURA DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA ETANOL (1) + GLICEROL (2) (COELHO, 2011)

x_1	T/K
0,48215	358,04
0,38181	359,34
0,31503	361,14
0,26376	363,49
0,21915	365,94
0,15234	373,58
0,14784	371,69
0,05427	389,22
0,0276	405,61